

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

Modificación superficial de biomateriales metálicos (316 LVM y Ti6Al4V) mediante granallado, agua a alta presión y "laser peening": efecto en la microestructura, las propiedades mecánicas y la liberación de iones

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Sandra Barriuso Gómez

Directores

José Luis González Carrasco
Marcela Lieblich Rodríguez

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**Modificación superficial de biomateriales metálicos
(316 LVM y Ti6Al4V) mediante granallado, agua a alta
presión y *laser peening*: efecto en la microestructura,
las propiedades mecánicas y la liberación de iones**

TESIS DOCTORAL

Sandra Barriuso Gómez

DIRECTORES:

Dr. José Luis González Carrasco

Dra. Marcela Lieblich Rodríguez

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
Departamento de Metalurgia Física



Madrid, abril de 2014

A mis padres

A Borja

*“No hay cuestiones pequeñas: las que lo parecen, son
cuestiones grandes no comprendidas...”*

Santiago Ramón y Cajal

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CENIM-CSIC) gracias a la financiación aportada por el MEC (proyecto MAT2009-14695-C04-04) y a la beca JAE-I3P concedida por el CSIC, bajo la dirección del Dr. José Luis González Carrasco y la Dra. Marcela Lieblich Rodríguez, a quienes quiero agradecer la dedicación, el interés y los conocimientos que me han brindado durante esta etapa.

También quiero mostrar mi gratitud a la Dra. M^a Ángeles Montealegre y a Alberto Asensio (AIMEN), a la Dra. Amaia Alberdi y al Dr. Alfredo Suárez (Tecnalia), y a Sergio García (Surgival) por su colaboración en la realización de los procesados.

Agradezco a la Dra. Francisca García Caballero (CENIM) y al Dr. Héctor Carreón del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH, México), por su apoyo con las técnicas de poder termoelectrónico. Al Dr. José Antonio Jiménez y a la Dra. Irene Llorente (CENIM) por su colaboración con las medidas de rayos X. A Jesús Chao (CENIM) y al Dr. Marcos Díaz y Leonardo Ruiz (Centro Láser de la UPM) por su apoyo con los ensayos de fatiga. Agradezco a todos los miembros del laboratorio de microscopía del CENIM, en especial a Alfonso García y Wilfredo More, por su ayuda con el manejo de los equipos. Al Dr. Víctor López, a la Dra. M^a Jesús Bartolomé y a David Martínez (CENIM), por su apoyo con las técnicas de metalografía y fotografía. A la Dra. M^a Teresa Larrea (CENIM), por su asesoramiento en el estudio de liberación de iones. Igualmente, agradezco a la Dra. Cristina García Alonso por permitirme utilizar el Laboratorio de Biomateriales del CENIM. A la Dra. Marta Multigner (Laboratorio de Magnetismo Aplicado “Salvador Velayos”) y a las Dras. Agustina Asenjo y Miriam Jaafar (Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC), por su colaboración con las técnicas de caracterización magnética. Al Dr. José Luis Ocaña (Centro Láser de la UPM) por su asesoramiento en las técnicas de procesamiento por láser.

Agradezco a todos los miembros del Departamento de Metalurgia Física del CENIM, por el apoyo que me han brindado en estos años. A los investigadores del mismo, que me han ayudado de manera incondicional, en especial la Dra. María Muñoz-Morris y el Dr. Gaspar González Doncel. Por supuesto quiero agradecer a todos mis compañeros y amigos, especial mención merecen Marcos y Emilio, antiguos “compis” de despacho a los que recuerdo con cariño, Sandra Carolina, compañera de grupo, por las conversaciones de apoyo y ánimo, Kesman y Alberto por su gran ayuda, sus consejos y sus valiosas explicaciones, Edurne, Miriam y Amalia por su inestimable colaboración técnica., y a todos los que de una u otra manera me han ayudado durante estos años: Elvira, Paloma, Carmen, Sandra, Esther, Flopy, Judit, Maiquel...

Por último, quiero agradecer enormemente a mi familia y amigos por su apoyo incondicional. En especial a mis padres, por estar a mi lado siempre, y a Borja por su cariño, su paciencia y su comprensión.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	7
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Biomateriales para reparación ósea	11
1.2 Aleaciones metálicas en cirugía ortopédica	13
1.2.1 Aceros inoxidable austeníticos	14
1.2.2 Titanio y sus aleaciones	15
1.3 Modificaciones superficiales de aleaciones metálicas	17
1.3.1 Granallado	19
1.3.2 Procesado con agua a alta presión	20
1.3.3 “Laser peening”	22
1.4 Rugosidad superficial	24
1.5 Deformación en frío	27
1.5.1 Deformación plástica en aceros austeníticos	28
1.5.2 Deformación plástica en la aleación Ti6Al4V	30
1.5.3 Tratamientos térmicos de recocido	30
1.6 Mecanismos de endurecimiento	32
1.6.1 Endurecimiento por deformación	32
1.6.2 Endurecimiento por afino de grano	33
1.6.3 Endurecimiento por maclado	33
1.6.4 Endurecimiento por transformación martensítica	33
1.7 Tensiones residuales	34
1.8 Poder termoeléctrico (PTE) de metales	36
1.8.1 Efecto de los defectos microestructurales en el PTE de los metales	36
1.8.2 Efecto de las tensiones residuales en el PTE de los metales	39
1.9 Fatiga de materiales	39
1.9.1 Curvas <i>S-N</i> o de Wöhler	41
1.9.2 Naturaleza de la rotura por fatiga	42
1.9.3 Influencia de los tratamientos superficiales en la fatiga de los materiales	43
1.10 Liberación de iones	44
1.11 Referencias	46

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	61
2.1 Materiales	61
2.2 Métodos de modificación superficial	61
2.2.1 Granallado con partículas cerámicas y tratamientos térmicos	61
2.2.2 Procesado con agua a alta presión	64
2.2.3 Procesado mediante “laser peening”	66
2.3 Caracterización topográfica, microestructural y magnética	67
2.3.1 Preparación de las muestras	68
2.3.2 Perfilometría	68
2.3.3 Difracción de rayos X	69
2.3.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	76
2.3.5 Microscopía óptica	78
2.3.6 Microscopía electrónica de barrido	78
2.3.7 Microscopía de fuerza atómica y magnética	79
2.3.8 Ciclo de histéresis	80
2.4 Medidas de poder termoeléctrico	81
2.4.1 Método de punta caliente	81
2.4.2 Método magnético	83
2.5 Caracterización mecánica	85
2.5.1 Ensayo de dureza Vickers	85
2.5.2 Ensayo de compresión	85
2.5.3 Ensayo de fatiga	87
2.6 Ensayo de liberación de iones <i>in vitro</i> y cuantificación analítica mediante ICP-MS	88
2.7 Referencias	92
 3. RESULTADOS	 95
3.1 Caracterización topográfica y microestructural	95
3.1.1 Materiales de partida	95
3.1.2 Materiales granallados	95
3.1.3 Materiales granallados y tratados térmicamente	109
3.1.4 Materiales procesados con agua a alta presión	127
3.1.5 Materiales procesados con “laser peening”	136
3.2 Caracterización magnética del acero 316 LVM	154
3.2.1 Materiales granallados	154
3.2.2 Materiales granallados y tratados térmicamente	156
3.2.3 Materiales procesados con agua a alta presión	158
3.2.4 Materiales procesados con “laser peening”	158

3.3 Poder termoelectrico	159
3.3.1 Materiales granallados sin y con tratamientos térmicos	159
3.3.2 Materiales procesados con agua a alta presión	160
3.3.3 Materiales procesados con “laser peening”	162
3.4 Caracterización mecánica	163
3.4.1 Microdureza de los materiales de partida	163
3.4.2 Microdureza del 316 LVM procesado	164
3.4.3 Microdureza del Ti6Al4V procesado	166
3.4.4 Determinación del límite elástico de los materiales de partida	168
3.4.5 Ensayo de fatiga rotativa en los materiales granallados	169
3.4.6 Ensayo de fatiga uniaxial en los materiales procesados con agua a alta presión	172
3.4.7 Ensayo de fatiga rotativa en los materiales procesados con “laser peening”	177
3.5 Liberación de iones <i>in vitro</i>	178
3.5.1 Optimización del método de análisis de iones liberados mediante ICP-MS	178
3.5.2 Evolución del pH de la solución Ringer	178
3.5.3 Liberación de iones en el acero 316 LVM	179
3.5.4 Liberación de iones en la aleación Ti6Al4V	183
3.6 Referencias	187
 4. DISCUSIÓN	 193
4.1 Evolución topográfica y microestructural	193
4.1.1 Materiales granallados	193
4.1.2 Materiales granallados y tratados térmicamente	198
4.1.3 Materiales procesados con agua a alta presión	201
4.1.4 Materiales procesados con “laser peening”	204
4.2 Medidas de poder termoelectrico	209
4.2.1 Materiales granallados sin y con tratamientos térmicos	209
4.2.2 Materiales procesados con agua a alta presión	215
4.2.3 Materiales procesados con “laser peening”	216
4.3 Comportamiento mecánico	220
4.3.1 Análisis de las contribuciones al endurecimiento de los materiales granallados	220
4.3.2 Análisis de la evolución de la dureza con los tratamientos térmicos en los materiales granallados	223
4.3.3 Análisis de las contribuciones al endurecimiento de los materiales procesados con agua a alta presión	224
4.3.4 Análisis de la evolución de la dureza en los materiales procesados con “laser peening”	224
4.3.5 Resistencia a la fatiga de los materiales granallados	224
4.3.6 Resistencia a la fatiga de los materiales granallados y tratados térmicamente	226

4.3.7	Resistencia a la fatiga de los materiales procesados con agua a alta presión	227
4.3.8	Resistencia a la fatiga de los materiales procesados con “laser peening”	230
4.4	Liberación de iones <i>in vitro</i>	230
4.4.1	Liberación de iones en el acero inoxidable 316 LVM	231
4.4.2	Liberación de iones en la aleación Ti6Al4V	236
4.5	Referencias	239
5.	CONCLUSIONES	253
	SUMMARY	259
	ANEXO: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	273

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

MOTIVACIÓN

Las mejores propiedades mecánicas de los metales y sus aleaciones, frente a los biomateriales poliméricos y cerámicos, hacen que los primeros sean indispensables para la fabricación de componentes sometidos a carga, siendo su principal campo de aplicación la cirugía ortopédica y traumatología, así como el sector de implantes dentales y maxilofaciales.

Los materiales metálicos empleados en la zona de unión al hueso de prótesis sin cementar deben interactuar con el tejido que les rodea promoviendo su osteointegración, es decir, la conexión íntima, directa y funcional entre el hueso y el implante. La “estabilidad primaria” o ausencia de movimiento de un implante tras su inserción quirúrgica es un factor crítico para asegurar la aposición ósea o “estabilidad secundaria”. Parece que micro-movimientos por encima de un cierto margen (100-150 nm) pueden impedir una íntima aposición ósea debido a que después de la implantación las prótesis metálicas son espontáneamente encapsuladas por un tejido fibroso, sin unión directa al hueso, cuyo espesor varía desde unas pocas micras para el titanio y sus aleaciones (materiales bioinertes) hasta unas 200 micras para el acero inoxidable y las aleaciones cobalto-cromo (materiales biotolerantes). Este tejido circundante permite la difusión de iones e incluso micropartículas al medio fisiológico, lo que ha sido relacionado a menudo con complicaciones clínicas. Por esta razón, la creación de superficies bioactivas, a través de la generación de recubrimientos con materiales cerámicos o poliméricos, es una alternativa ampliamente utilizada para mejorar la fijación biológica de los implantes, ya que no conlleva la fibro-encapsulación. Sin embargo, estos recubrimientos a menudo no se adhieren lo suficientemente bien a la superficie metálica, originando también complicaciones clínicas. Por tanto, la obtención de biomateriales metálicos que faciliten la osteointegración es uno de los objetivos claves en el desarrollo de la nueva generación de implantes ortopédicos y dentales.

Uno de los métodos más utilizados industrialmente para mejorar la estabilidad del implante, consiste en la creación de superficies rugosas que aumentan el área disponible para la aposición del hueso. Los datos obtenidos *in vivo* ponen de manifiesto que las superficies rugosas producen una fijación mayor que las lisas, sin que esto comprometa su buen comportamiento a corrosión. El granallado de biomateriales metálicos con partículas cerámicas (ZrO_2 , Al_2O_3 o SiO_2), usado actualmente por la industria, causa un aumento de la rugosidad, cuya magnitud depende del tamaño, forma y energía cinética de las partículas que alcanzan la superficie. Dicho tratamiento provoca, en algunos casos, una pérdida de la biofuncionalidad (resistencia a la fatiga). Dado que los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites establecidos por las normas esto no plantea un problema de utilización. Sin embargo, recientemente, se ha demostrado que estas superficies dan lugar a un peor comportamiento *in vitro* frente a la corrosión y la liberación de iones metálicos, lo que justifica la necesidad de minimizar estos efectos para mejorar la calidad de vida del paciente afectado.

Con el fin de intentar solventar algunos de los problemas que trae consigo el granallado (liberación de iones al medio fisiológico y, en algunos casos, disminución de la resistencia a la fatiga), en este trabajo se plantean dos estrategias basadas en modificaciones superficiales:

- 1- Realizar tratamientos de oxidación térmica en los materiales granallados, con el fin de proteger las superficies frente a la liberación de iones y/o modificar la microestructura para mejorar la resistencia a la fatiga.
- 2- Explorar dos procesos alternativos de deformación superficial: agua a alta presión, sin el empleo de partículas abrasivas, y “laser peening”, sin el empleo de recubrimientos protectores (capas ablativas).

Ambas estrategias se experimentan en dos biomateriales frecuentemente utilizados en el campo de la cirugía ortopédica y traumatología, el acero inoxidable 316 LVM y la aleación de titanio Ti6Al4V ELI, que difieren en composición, microestructura y comportamiento mecánico a temperatura ambiente.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudio comparativo de los efectos inducidos en dos biomateriales metálicos (316 LVM y Ti6Al4V ELI) por tres métodos de deformación superficial: granallado (sin y con tratamientos térmicos), agua a alta presión sin abrasivos y “laser peening” sin capas ablativas.

Objetivos específicos

Objetivo tecnológico:

Obtener superficies con niveles de rugosidad de interés clínico, sin comprometer la biofuncionalidad y la liberación de iones de los materiales.

Objetivos científicos:

- Estudiar los efectos de las modificaciones superficiales en la topografía y la microestructura sub-superficial mediante técnicas convencionales.
- Evaluar los cambios microestructurales experimentados durante los procesos mediante técnicas no destructivas de poder termoeléctrico.
- Correlacionar los cambios microestructurales con las variaciones en deformación plástica, dureza y resistencia a la fatiga.
- Estudiar el comportamiento frente a la liberación de iones *in vitro* en un medio fisiológico simulado.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 BIOMATERIALES PARA REPARACIÓN ÓSEA

Los biomateriales están destinados a interactuar con los sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o sustituir cualquier tejido, órgano o función del cuerpo [1].

La demanda de biomateriales para reparar o reemplazar tejidos está justificada por la degradación de sus propiedades asociada a traumas o a enfermedades. En el caso de tejidos óseos, dicha degradación se traduce en una reducción de hasta el 40% en la resistencia mecánica en personas con más de 30 años, pudiendo ser mayor en el caso de las mujeres. Este descenso de las propiedades mecánicas es aún más acusado como consecuencia del desgaste en las articulaciones y la degradación en los tejidos conectivos como cartílagos y tendones [2].

En general, el periodo de uso de una prótesis o un implante cubría satisfactoriamente las expectativas de esperanza de vida de los pacientes. Hoy en día, sin embargo, el aumento de la calidad de vida de la población en las sociedades avanzadas, el empleo de antibióticos y vacunas, así como la mejora de las técnicas quirúrgicas, han propiciado un espectacular envejecimiento de la población, lo que puede exceder el tiempo útil en servicio de la prótesis o implante haciendo necesaria su sustitución. Estas sustituciones son técnicamente muy complicadas y los resultados clínicos a veces impredecibles. Si tenemos en cuenta que la lista de pacientes se va incrementando con gente cada vez más joven debido a la práctica de deportes de alto riesgo o accidentes de tráfico, la probabilidad de necesitar una segunda o tercera sustitución del implante es muy elevada. Las expectativas de este recambio son un aumento desde el 7% actual de prótesis de revisión a un 60% en los próximos años, lo que justifica la necesidad de desarrollar biomateriales con mejores propiedades que garanticen un mayor tiempo en servicio.

La interfaz entre el tejido y el material implantado es de vital importancia de cara al desarrollo de biomateriales o dispositivos biomédicos, entendiéndose por interfaz la conexión física entre dos sistemas independientes como son la superficie del implante y el tejido biológico adyacente. El estudio de diversas interfaces (implante-hueso, implante-sangre, etc.), así como estudios *in vitro* de adhesión y proliferación celular de diferentes biomateriales, ha demostrado que los sistemas biológicos tienen la habilidad de reconocer detalles a nivel molecular [3-10]. Entre las propiedades físico-químicas superficiales que afectan a la respuesta celular, se encuentran: la mojabilidad, la energía superficial, la rugosidad, la textura, la composición química, la carga eléctrica superficial y la morfología [11-13].

La secuencia de eventos que se producen tras la inserción de un material en el interior del cuerpo humano ha sido descrita por Kasemo y col. [14]. Esta descripción tiene en cuenta las propiedades de los biofluidos y su interacción con la superficie a lo largo del tiempo:

- 1) Las primeras moléculas que alcanzan la superficie son las de agua, que interacciona de manera diferente con la superficie según la mojabilidad que esta presente. Si es hidrofílica, las moléculas de H_2O se disocian y forman superficies terminadas en grupos OH^- . Si es hidrofóbica se unen débilmente a la superficie sin llegar a disociarse.

- 2) Los iones hidratados presentes en el medio biológico, tales como Na^+ y Cl^- , son incorporados a la superficie formando una doble capa cuyo grosor depende de las propiedades electrostáticas establecidas entre la solución y la superficie del implante.
- 3) A continuación, las proteínas son adsorbidas y/o desorbidas por la superficie dependiendo de las propiedades electrostáticas establecidas entre las biomoléculas y la capa de agua.
- 4) Finalmente, la respuesta implante-célula dependerá, en gran medida, del tipo de proteínas y su distribución [15]. El resultado de esta interacción puede ser la integración del implante o bien el encapsulamiento de este con una capa fibrosa. Otro factor determinante en la respuesta celular es la liberación de iones metálicos que pueden desencadenar una respuesta tóxica o alérgica [16].

Esta secuencia de procesos que ocurren en la interfaz implante-tejido, pone de manifiesto la existencia de una relación directa entre las propiedades físico-químicas de la superficie con la respuesta celular y por tanto con la biocompatibilidad y sobre todo la bioactividad de un material, es decir, el potencial para generar una respuesta biológica específica en la interacción del material con el tejido resultando en un enlace directo entre ambos [17].

Los principales requerimientos que deben cumplir los biomateriales para ser implantados en el organismo son: la resistencia a la corrosión, la biocompatibilidad, la bioadhesión, la biofuncionalidad, la procesabilidad y la disponibilidad [18].

La biocompatibilidad es entendida como la capacidad del material para ser aceptado por el medio biológico que lo rodea o tolerado por el organismo [19-20] y la bioadhesión [21] se refiere al fenómeno por el cual los materiales naturales y sintéticos se adhieren a las superficies biológicas. Así mismo, el material debe poseer buenas características biofuncionales [22], es decir, adecuadas propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la fatiga y un módulo de Young lo más cercano posible al del hueso, que le capaciten para aportar las prestaciones necesarias que requiera la aplicación a la que vaya a ser destinado.

Entre las causas que conducen al fallo del implante destacan su incorrecta interacción con el tejido circundante y la liberación de productos de degradación a consecuencia del desgaste, corrosión o fatiga. El desgaste se produce como consecuencia del deslizamiento entre dos superficies en contacto y conduce al desprendimiento de partículas del material. La corrosión es el proceso de degradación sufrido por un biomaterial debido a la presencia de un medio fisiológico agresivo y conduce principalmente a la liberación de iones. La resistencia a la fatiga se define como la resistencia para soportar cargas cíclicas. La fatiga puede dar lugar a la fractura del material y por tanto a la aparición de partículas de desgaste. Ante esta perspectiva, la investigación en el desarrollo de biomateriales funcionales y poco agresivos para el organismo ha experimentado un extraordinario avance en los últimos años.

Dentro de las intervenciones quirúrgicas empleadas en cirugía ortopédica y traumatología, la sustitución protésica de las articulaciones es uno de los mayores avances logrados en el último siglo. La cirugía de sustitución articular permite la reconstrucción de una articulación deteriorada mediante el empleo de una prótesis, devolviéndole movilidad o restaurando su función. Las

articulaciones sustituidas con más frecuencia son la cadera y la rodilla. Dependiendo del tipo de anclaje al hueso que se emplee, las prótesis son cementadas, si se fijan empleando un cemento quirúrgico, o no cementadas, cuando el implante se ancla directamente al hueso. Los materiales usados en las superficies articulares deben presentar una buena resistencia al desgaste mientras que los empleados tanto en componentes femorales como acetabulares de prótesis sin cementar deben asegurar una correcta fijación ósea y transmisión de cargas entre el hueso y el implante.

1.2 ALEACIONES METÁLICAS EN CIRUGÍA ORTOPÉDICA

En la mayoría de las aplicaciones médicas en las que es necesario realizar una artroplastia y, por tanto, la colocación de prótesis permanentes como pueden ser de rodilla, cadera, etc., o cuando es necesario introducir implantes temporales tales como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos intramedulares, etc. [18], como los que se muestran en la Fig. 1.1, los biomateriales empleados son de naturaleza metálica [23] a pesar de que la bioactividad es mucho menor que la de otros materiales, como los cerámicos. El hecho de que los metales sigan siendo los materiales más utilizados en aquellas aplicaciones donde se requiere el soporte y la transferencia de carga, se debe a su alta resistencia mecánica [24], que combina con una buena resistencia a la corrosión y una razonable biocompatibilidad *in vitro* e *in vivo* [23].



Fig. 1.1 Componentes de una prótesis de cadera y elementos de osteosíntesis.

La biocompatibilidad de la mayoría de los biomateriales metálicos está en función de una capa pasiva de óxido que está siempre presente en la superficie del metal y que se restaura rápidamente (milisegundos) después de haber sufrido algún daño. Estas capas de óxido muestran un comportamiento inerte hacia el tejido circundante, por lo que la unión química entre un implante metálico con el tejido, como el observado entre cerámicas bioactivas, como la hidroxiapatita, y el hueso, es improbable, y la resistencia a la adhesión entre el hueso y el metal tendrá principalmente un carácter mecánico. Después de la implantación, los materiales metálicos son espontáneamente

encapsulados por un tejido fibroso, debido a una reacción inflamatoria local dirigida a la atenuación de la agresión producida [25], cuyo espesor es mayor si el material es biotolerante (acero inoxidable austenítico y aleaciones base cobalto), que si es bioinerte (titanio y sus aleaciones). Este tejido impide la integración del implante al hueso, debilitando la unión entre ambas superficies [25], permitiendo la difusión de iones y micropartículas y deteriorando la estabilidad mecánica y biológica de la interfaz. Además, los iones pueden conducir a una variedad de reacciones adversas de los tejidos y/o reacciones de hipersensibilidad [24].

Las aleaciones de acero inoxidable y las aleaciones base cobalto están disponibles desde hace 80 años aproximadamente. Desde hace unos 45 años, debido a las mejores propiedades de metales como niobio, tantalio o titanio y sus aleaciones, sus aplicaciones como biomateriales han estado sujetas a mucha discusión. Esta situación competitiva propició que se investigaran una gran cantidad de materiales metálicos, con especial atención en el desarrollo de materiales con base ya existentes, tales como las aleaciones cobalto-cromo libres de níquel, los aceros inoxidables con un bajo contenido en carbono, que evitaría la precipitación de carburos metálicos, y las aleaciones de titanio sin elementos tóxicos como vanadio (Ti5Al2,5Fe y Ti6Al7Nb) o las aleaciones β o casi β que, además de una alta resistencia a la fatiga, presentan un módulo de Young incluso menor que el del titanio.

En la actualidad, los materiales metálicos comúnmente empleados en el campo de las aplicaciones biomédicas y, en concreto, en cirugía ortopédica, son el acero inoxidable, las aleaciones de base cobalto y el titanio y sus aleaciones. Cada uno de ellos posee ventajas y desventajas, fruto de sus diferentes propiedades, de sus diferencias en el procesado y de la naturaleza química de los componentes de la capa pasiva. En el presente trabajo se han investigado dos aleaciones, una de acero (316 LVM) y otra de titanio (Ti6Al4V).

1.2.1 Aceros inoxidables austeníticos

El primer acero inoxidable utilizado para la fabricación de implantes fue el 18-8, por sus características mecánicas y resistencia a la corrosión. Posteriormente se introdujeron los aceros 18-8-Mo con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión en soluciones salinas. Esta aleación fue conocida como acero inoxidable 316. En los años 50, el contenido en carbono del acero 316 fue reducido de $\sim 0,08\%$ (en masa) a $\sim 0,03\%$, pasando a denominarse 316L (“Low carbon content”) con el propósito de evitar la precipitación de carburos de cromo, Cr_{23}C_6 , lo que mejoró su resistencia a la corrosión en soluciones cloruradas. Su composición química es la siguiente: 65% Fe, 17-20% Cr, 10-17% Ni, 2-4% Mo, 0,03% C, con menos del 2,8% de otros componentes como Mn, P, S, Si. Estos aceros no son magnéticos y no son endurecibles por tratamiento térmico, pero pueden endurecerse por trabajado en frío, pasando en ocasiones su estructura metalográfica a contener martensita (ferromagnética), convirtiéndose así en parcialmente magnéticos, pudiendo promover el movimiento o desprendimiento de la prótesis durante la realización de imágenes de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los aceros inoxidables austeníticos, especialmente el 316L y el 316LVM (de sus siglas en inglés, “Low Vacuum Melting”), se siguen utilizando como biomateriales osteoarticulares, principalmente

para fabricación de clavos intramedulares, tornillos, placas de osteosíntesis, etc., debido a su bajo coste comparado con otros tornillos ortopédicos como los de titanio y sus aleaciones. Además, son resistentes a la corrosión, dado que tanto el cromo como otros metales que contiene, poseen gran afinidad por el oxígeno y reaccionan con él formando una capa pasiva. El níquel estabiliza la fase γ -austenita a temperatura ambiente y mejora la resistencia a la corrosión, aunque la estabilidad de esta fase depende también del contenido de cromo. El pequeño porcentaje de molibdeno se añade para mejorar su resistencia a la corrosión por cloruros (corrosión por picadura). Sus características mecánicas son una resistencia a la deformación de 260-890 MPa y un módulo elástico de ~ 200 GPa, lo que supone un valor unas 12 veces superior al del hueso cortical [15].

Existen dos motivos por los cuales su uso, sobre todo en Europa y Estados Unidos, es cada vez menor. El primero es la encapsulación de las proteínas a través de un tejido fibroso, de unas 200 μm , impidiendo la unión directa entre el tejido óseo adyacente y la superficie metálica. El segundo es consecuencia de la liberación de sustancias biológicas activas (iones metálicos) o de micropartículas que son arrancadas en los procesos de desgaste [26]. Aunque estas sustancias y micropartículas provengan de materiales que en principio no son tóxicos, pueden provocar una respuesta inflamatoria debido a su tamaño. Estas partículas causan una irritación de las células fagocíticas y las activan, iniciando así la producción de factores inflamatorios, lo que lleva finalmente a una inflamación crónica, fibrosis y osteolisis [26]. También pueden llegar a impedir la formación de una interfaz entre la proteína y el tejido óseo adyacente, lo que induce la pérdida de la prótesis. Además, la liberación de níquel y cromo puede llegar a crear fuertes reacciones alérgicas [27-28] y el manganeso está relacionado con la aparición de enfermedades como el Parkinson [29].

1.2.2 Titanio y sus aleaciones

La baja densidad del titanio, 4,5 g/cm^3 , en comparación con los 7,9 g/cm^3 del acero inoxidable, junto con sus buenas propiedades mecánicas y electroquímicas, son las características más sobresalientes de este material con vistas a su aplicación como implantes osteoarticulares. Además de su baja densidad, las aleaciones de base titanio presentan un módulo elástico de 105 - 120 GPa, menor que el de los aceros inoxidables, por lo que su comportamiento mecánico es más semejante al del hueso [30]. También presentan buena resistencia a la corrosión en el medio biológico debido a la formación espontánea de una capa de óxido en la superficie (TiO_2), que pasiva eléctrica y químicamente al material [31].

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, es decir, puede existir en más de una forma cristalográfica. A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta, HC (fase α) y a temperaturas superiores a 882°C sufre una transformación reversible a una estructura cúbica centrada, CC (fase β). Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con distintas microestructuras α , β o $\alpha + \beta$ mediante la adición de elementos que estabilizan una u otra fase [32]. Por ejemplo, el aluminio tiende a estabilizar la fase α mientras que el vanadio estabiliza la fase β . La adición de estos elementos aleantes proporciona a la aleación una mayor resistencia a la fatiga.

- **Aleación Ti6Al4V**

Actualmente la aleación Ti6Al4V (90% en masa de titanio, 6% de aluminio, 4% de vanadio) es la más utilizada en la fabricación de componentes protésicos que van a soportar carga y requieren fijación biológica, debido a su elevada resistencia a la fatiga y a la corrosión, así como a su excelente biocompatibilidad [30, 33]. La aleación Ti6Al4V es del tipo $\alpha + \beta$, en la que el aluminio incrementa la temperatura de la transformación entre las fases α y β (es un estabilizador de la fase α) y el vanadio disminuye esa temperatura estabilizando la fase β . Además, el aluminio disminuye la densidad de la aleación y el vanadio aumenta su ductilidad. Se produce en diferentes grados, siendo los más usados los de grado 5, 23 y 29. La variedad de grados está relacionada con la cantidad de oxígeno, que hace variar las propiedades mecánicas de la aleación. Cuanto menor es la cantidad de oxígeno, mayor es la ductilidad y tenacidad a la fractura, con alguna reducción en la resistencia.

El Ti6Al4V ELI (de sus siglas en inglés, “Extra Low Intersticial”) es una versión del Ti6Al4V, con bajos límites específicos de hierro y de elementos intersticiales como C y O. Es un material muy utilizado en aplicaciones médicas y dentales debido a su excelente biocompatibilidad, alta resistencia a la fatiga y bajo módulo elástico. Puede ser mecanizado para acomodar las superficies irregulares de los huesos, como en el caso de placas para los huesos fracturados, cuando se utiliza para prótesis óseas o dentales. También puede ser considerado para algunas aplicaciones que requieran una alta resistencia, bajo peso, buena resistencia a la corrosión y alta tenacidad, especialmente a temperaturas criogénicas. Algunas aplicaciones típicas incluyen reemplazos articulares, dispositivos de fijación de huesos, material quirúrgico y vasos criogénicos.

La microestructura del Ti6Al4V depende del tratamiento térmico y de la conformación mecánica previa. Cuando es calentada por encima de 1000°C en el campo de la fase β , Fig. 1.2, y luego enfriada lentamente a temperatura ambiente, se produce una estructura Widmanstätten de dos fases. La fase α , rica en aluminio y pobre en vanadio, precipita como placas o agujas con una orientación cristalográfica específica dentro de los granos de la matriz β . Por otro lado, si el enfriamiento desde la fase β es más rápido (ej. en aceite), se produce una microestructura tipo acicular debida a la transformación martensítica o bainítica. La aleación Ti6Al4V más utilizada para el reemplazo de hueso es la que tiene una microestructura del tipo “mill annealed” que consiste en granos equiaxiales y placas de Widmanstätten α , en una matriz β no transformada. Esta microestructura es el resultado de calentar y deformar en la región $\alpha + \beta$ y enfriar luego lentamente, permitiendo la transformación de β a α . Este tipo de microestructura permite obtener una excelente combinación de resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. Concretamente, su límite elástico, resistencia a tracción, porcentaje de alargamiento y estricción son superiores a los que presenta la aleación con microestructura tipo Widmanstätten, Tabla 1.1, y la velocidad de propagación de fisuras por fatiga es menor.

Por otra parte, el Ti6Al4V es una aleación que rápidamente genera una capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2) de manera espontánea, en presencia de oxígeno, con espesores del orden de nanómetros [32, 34]. Esto le confiere una excelente resistencia a la corrosión en una gran variedad

de medios, tales como la mayoría de las soluciones acuosas, medios ácidos oxidantes, cloruros (en presencia de agua) y álcalis. Parte de la razón de la buena biocompatibilidad del Ti6Al4V ELI se debe a su resistencia a la corrosión. Los fluidos corporales son básicamente cloruros con un rango de pH desde 7,4 hasta pH ácido, otra condición orgánica en la que el Ti6Al4V es altamente inmune a la corrosión. Cuando el Ti6Al4V es sometido a ciertas temperaturas, la capa de óxido puede crecer hasta el orden de varias micras [35]. Este óxido, más estable, es bioactivo y, por tanto, de gran interés en su aplicación en implantes, ya que puede generar una respuesta biológica específica en la intercara del material con el tejido, resultando en un enlace directo entre ambos [17].

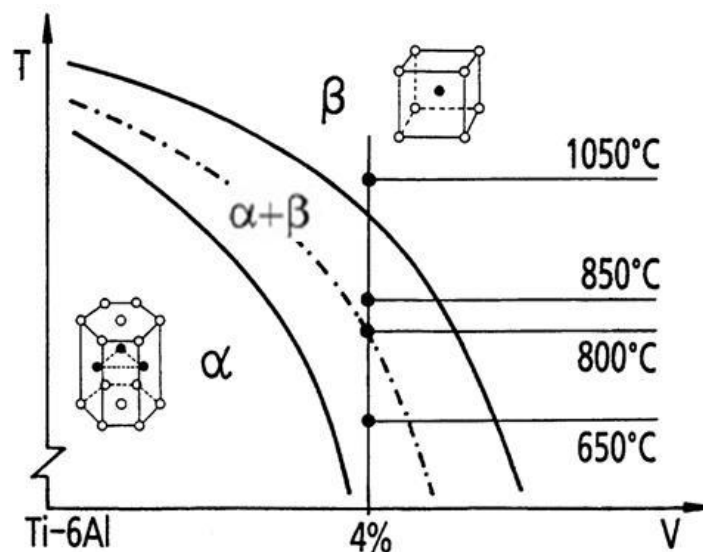


Fig. 1.2 Diagrama esquemático de fases en la región $\alpha+\beta$ de interés en los procesos de trabajo en frío [36].

Tabla 1.1 Propiedades mecánicas a tracción de la aleación Ti6Al4V.

Microestructura	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Mill-annealed	880	945	18	34
Widmanstätten	750	885	15	18
Martensita	840	1070	7	14

A pesar de que todos estos metales y aleaciones metálicas se suelen utilizar sin ninguna modificación superficial, estudios recientes consideran que es crucial mejorar la estabilidad de los implantes empleados para reparar fracturas de hueso en los estados tempranos [37].

1.3 MODIFICACIONES SUPERFICIALES DE ALEACIONES METÁLICAS

La investigación en biomateriales metálicos se ha dirigido hacia el desarrollo de modificaciones superficiales que permitan mejorar sus propiedades mecánicas, biológicas o su resistencia al

desgaste y a la corrosión [38]. Un aspecto importante a tener en cuenta al modificar la superficie de un material es considerar los requerimientos específicos de la aplicación clínica para la que ha sido diseñado. Por ejemplo, algunos implantes empleados como dispositivos temporales requieren una interacción mínima con el tejido óseo para facilitar su retirada. Sin embargo, los materiales empleados en la zona de unión al hueso de prótesis sin cementar deben interactuar con el tejido que les rodea promoviendo su osteointegración [39]. En este caso la eficacia a largo plazo del implante dependerá en gran medida de la primera fase de interacción entre las células osteoformadoras y el material, así como de su capacidad de proliferación, diferenciación y mineralización sobre su superficie. Con el fin de mejorar el rendimiento de los implantes, en los últimos años se han investigado modificaciones superficiales que permitan controlar la adhesión de células óseas al material, mediante el desarrollo de técnicas y metodologías encaminadas a modificar las propiedades químicas o topográficas de las superficies de biomateriales convencionales.

Las modificaciones en la química superficial de un sustrato metálico permiten mejorar sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Entre las técnicas empleadas para este fin destacan los tratamientos superficiales y la deposición de recubrimientos. Los tratamientos superficiales como la oxidación térmica, la implantación iónica, el anodizado o los tratamientos ácidos o alcalinos alteran la composición superficial del material con el fin de mejorar su resistencia al desgaste y a la corrosión así como su biocompatibilidad [40-43]. Por ejemplo, la oxidación térmica de la aleación Ti6Al4V da como resultado la formación de una capa de óxido en su superficie que disminuye la liberación de iones y mejora la adhesión y la proliferación de células osteoblásticas (células formadoras del hueso) [40]. Por otra parte, los tratamientos de anodización sobre esta misma aleación inducen un aumento en la actividad fosfatasa alcalina (enzima indispensable para la formación del hueso) de las células osteoblásticas [41]. Mientras que estos tratamientos superficiales conducen a cambios en la composición química del sustrato, la deposición de recubrimientos permite generar composiciones superficiales diferentes a las del material base sin alterar sus propiedades mecánicas intrínsecas y mejorando su resistencia al desgaste o la corrosión.

De otro lado, las modificaciones en la topografía de un biomaterial metálico permiten favorecer el anclaje al tejido óseo, reducir los tiempos de osteointegración y conseguir una mayor transmisión de cargas entre el hueso y el implante. Los esfuerzos por mejorar dicha osteointegración se han abordado mediante la creación de superficies rugosas que aumentan el área de superficie disponible para la unión del hueso al implante (bloqueo mecánico) y optimizan su fijación y estabilidad.

El presente trabajo se centra en los tratamientos de modificación topográfica, para lo cual se han empleado tres técnicas de deformación superficial: **granallado**, **procesado con agua a alta presión sin abrasivos** (ambas basadas en deformación plástica severa superficial (S^2PD)), y **“laser peening” sin capas ablativas** (basada principalmente en la generación de ondas de presión). Adicionalmente, se han realizado tratamientos de **oxidación térmica** en superficies granalladas que modifican la química de la superficie generando capas de óxidos que podrían mejorar las prestaciones de las prótesis y los implantes granallados.

Hay que mencionar que las modificaciones S^2PD se han desarrollado para introducir nano-granos (5-100 nm) y gradientes de tamaño de grano en la zona superficial de los materiales. Hay variantes de dichas técnicas que incluyen el “shot peening” convencional, “shot peening” de ultrasonidos (USSP), “shot peening” de alta energía (HESP), tratamiento de desgaste mecánico superficial (SMAT), nanocrystalización y endurecimiento superficial (SNH), el granallado [44] y el procesado con agua a alta presión (WJP, de sus siglas en inglés “Water Jet Peening”) [45]. Varios estudios han demostrado que los procesos S^2PD pueden mejorar las propiedades mecánicas del material, tales como la resistencia al desgaste en aceros [46], la resistencia a la fatiga [47] y el límite elástico [48] en aleaciones de base níquel, etc. A pesar de estos avances, los mecanismos responsables de la mejora de las propiedades mecánicas inducidas por S^2PD no son del todo conocidos. Esta situación es debida al hecho de que la formación de granos nanométricos en la zona superficial suele ir acompañada de la introducción de una alta densidad de dislocaciones, defectos de apilamiento y maclas, y en muchos casos tensiones residuales macroscópicas [44]. Así mismo, hay pocos estudios dedicados a cuantificar estos cambios simultáneamente en la microestructura y el estado de tensión en un material, además de una falta de técnicas experimentales con procedimientos sencillos y bien definidos que puedan ofrecer la evaluación integral y simultánea de la profundidad del perfil de los cambios microestructurales y el estado de tensiones inducidos por S^2PD .

Por otra parte, aunque el procesado de “laser peening” también puede ser considerado como una técnica de deformación superficial, es conocido que en él intervienen otros mecanismos, que se explican más adelante.

A continuación se describen las técnicas de modificación superficial que se han empleado en este trabajo.

1.3.1 Granallado

El granallado consiste en la abrasión mecánica de la superficie mediante el uso de partículas cerámicas (en su mayoría de ZrO_2 , Al_2O_3 o SiO_2), con distintos tamaños y geometrías, que impactan contra el material. Contrariamente a lo que ocurre con otros procesados como “shot peening” [49], el granallado es un proceso poco automatizado, donde prácticamente sólo se controla la presión con la que llegan las partículas a la boquilla del equipo, y el procesado se realiza girando las piezas manualmente para conseguir la cobertura total de la superficie. No obstante, este tratamiento se utiliza comercialmente en prótesis e implantes y produce una superficie con deformación plástica severa que causa un aumento de la rugosidad mayor que el que genera el “shot peening”, y un afino de grano bajo la superficie. En la Fig. 1.3 se presentan imágenes de la sección transversal de un acero 316 LVM granallado con partículas esféricas de zircona (ZrO_2) y con partículas angulares de alúmina (Al_2O_3), extraídas de trabajos recientes [50]. En estas imágenes se observan microestructuras inhomogéneas, con gradiente en el tamaño de los granos y la deformación de estos en un espesor de unas 100 y 200 μm para las muestras granalladas con zircona y alúmina respectivamente.

Igual que ocurre en el proceso de “shot peening”, bajo la superficie granallada, el material comprimido intenta volver a su volumen inicial [49], Fig. 1.4 y 1.5, creando así tensiones de compresión de fuerte amplitud, con un valor máximo cerca de la superficie [50-54]. Es conocido que este estado de tensión en compresión retrasa la iniciación de grietas y/o frena su propagación, lo que da como resultado una mayor resistencia a la fatiga. Este procesado, sin embargo, da lugar a la contaminación de la superficie debido a la fractura y la incrustación de partículas finas que pueden actuar como concentradores de tensiones [55-56]. El efecto neto es que, dependiendo de la aleación, se puede mejorar [55, 57-58] o no [51, 56] las propiedades de fatiga, lo que puede ser crítico para los componentes sometidos a carga cíclica.

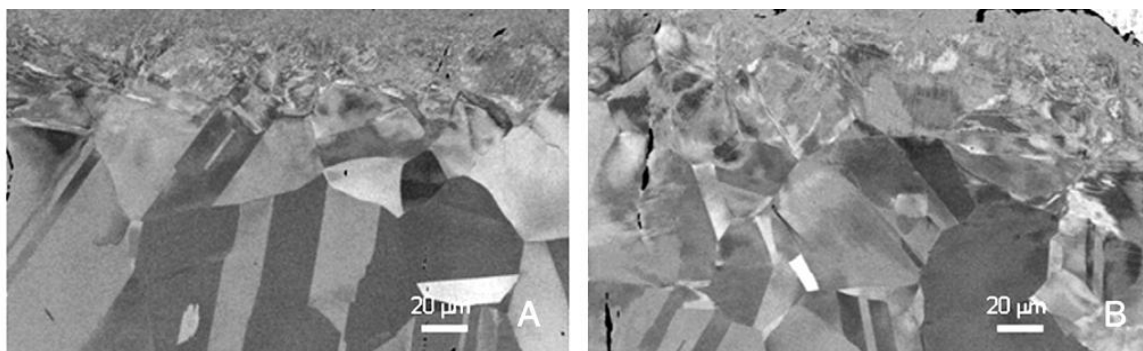


Fig. 1.3 Imágenes mediante MEB de la sección transversal de un acero 316 LVM después del proceso de granallado con partículas de (a) zircona (esféricas), (b) alúmina (angulares) donde se observa la microestructura inhomogénea y el gradiente en el tamaño de los granos [50].

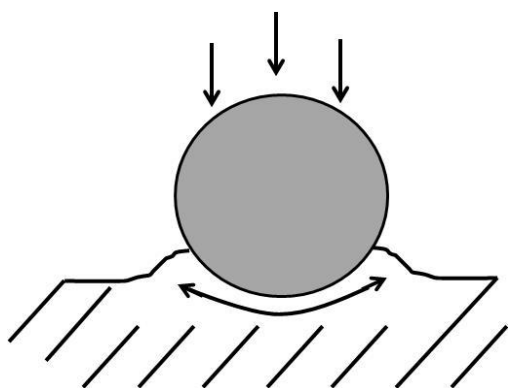


Fig. 1.4 Deformación plástica en punto de impacto [49]

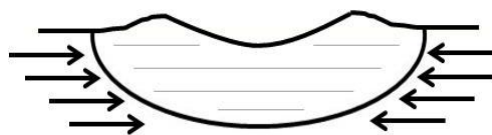


Fig. 1.5 La compresión se opone a la fisuración [49]

1.3.2 Procesado con agua a alta presión

Un proceso alternativo para crear superficies rugosas es el conocido como chorro de agua a alta presión, Fig. 1.6. Se implantó inicialmente para corte de materiales, haciendo impactar sobre estos un chorro de agua a gran velocidad, mezclado con partículas abrasivas. El proceso fue propuesto posteriormente para mejorar la unión de recubrimientos mediante pulverizado térmico en aleaciones de aluminio [59] o en aleaciones de alta temperatura tales como Inconel-718 o Mar-M 509 [37, 60] mediante la limpieza previa de la superficie. Disminuyendo la presión del chorro de agua y/o aumentando la velocidad de la trayectoria sobre la superficie, se puede obtener

simplemente un aumento de la rugosidad superficial sin llegar a cortar el material, limpiando al mismo tiempo la superficie. Por otro lado, en este proceso de trabajo en frío, las gotas de agua inciden continuamente sobre la superficie a alta velocidad provocando altos picos de carga que pueden causar la deformación plástica localizada del material [61]. Con el aumento de la duración del impacto, las tensiones residuales de compresión aumentan en la sub-superficie [62].



Fig. 1.6 Boquilla por la que sale el agua en un equipo de chorro de agua a alta presión.

Arola y McCain [63] fueron los primeros en proponer el uso del chorro de agua para la preparación de las superficies de implantes ortopédicos metálicos eliminando material en lugar de mediante la deposición convencional de recubrimientos porosos, sin sacrificar la resistencia a la fatiga del componente. Ellos incluían partículas abrasivas en el chorro de agua que, simultáneamente, generaban rugosidad y endurecían la superficie del Ti6Al4V mediante erosión hidrodinámica controlada. Después del proceso encontraron una distribución dispersa de partículas de abrasivo que permanecían en la superficie a pesar de ser sometida a una limpieza ultrasónica. En 2002, el mismo grupo de investigación [64] presentó los resultados del procesado con chorro de agua sobre Ti y Ti6Al4V sin partículas abrasivas. En esa ocasión variaron la presión de agua de 140 a 280 MPa y aplicaron una velocidad de avance del chorro de 3,81 m / min. Comparando los resultados obtenidos en el mismo material empleando partículas abrasivas, se encontró que el chorro de agua pura generaba menor rugosidad y tensiones residuales, mientras que con abrasivo, el 7% de la superficie quedaba cubierta con partículas. Más recientemente, se ha demostrado que el procesado con chorro de agua puede mejorar la resistencia a la fatiga del acero inoxidable AISI 304 y la aleación Ti6Al4V [65].

1.3.3 “Laser peening”

El procesado de “laser peening” es una técnica de tratamiento superficial relativamente nueva, que consiste en hacer incidir un haz de radiación láser sobre el material, y ha demostrado ser muy efectiva en la mejora del comportamiento a fatiga de numerosos metales y aleaciones. Las aplicaciones potenciales están dirigidas a la industria aeronáutica y automoción, que no suelen requerir superficies rugosas [66-68]. En cambio, cuando no se utilizan capas ablativas (también denominadas recubrimientos protectores o capas de sacrificio), que suelen añadirse para minimizar el efecto térmico (pinturas negras, láminas delgadas de aluminio, etc.), es posible alcanzar niveles de rugosidad moderados [69-70]. Por otro lado, la radiación láser puede ser fácilmente dirigida a áreas de fatiga críticas y tiene la ventaja de generar tensiones residuales de compresión a mayores profundidades que con otras técnicas como “shot peening” [71] o granallado [50, 52, 72], alcanzando hasta 1 mm en aceros o 2,5 mm en aleaciones de aluminio [49], lo que retrasa la propagación de grietas, mejorando así el comportamiento a fatiga del material. Estos hechos, junto con el potencial de la técnica de generar superficies rugosas cuando no se utilizan capas ablativas, hacen del “laser peening” una alternativa para solventar los problemas asociados a otras técnicas de modificación superficial, como “shot peening” [71] o granallado [73], en su aplicación en implantes quirúrgicos.

El procesado de “laser peening” requiere pulsos de presión de alta amplitud, siendo el mecanismo de formación de dichos pulsos el siguiente: el camino libre medio de radiación visible y radiación láser cercana al infrarrojo en metales es inferior a 1 μm , por tanto, cuando incide un haz láser sobre la superficie con suficiente intensidad, solo se calienta una capa muy superficial. Debido a la rapidez con que se produce la deposición de energía, la difusión térmica se limita a, como máximo, unas pocas micras. El calentamiento vaporiza el material y este vapor alcanza rápidamente temperaturas superiores a varias decenas de miles de grados, con lo cual los electrones de los átomos se ionizan y el vapor se transforma en un plasma. Este plasma continúa absorbiendo la energía del láser hasta el final del tiempo de deposición. Si este vapor no se confina en la superficie del metal, no se alcanzan presiones muy elevadas. Sin embargo, si se coloca una capa transparente a la radiación láser sobre la superficie del metal, la expansión hidrodinámica del plasma caliente en la región confinada entre el metal y la capa transparente crea pulsos de presión de alta amplitud y corta duración. Por tanto, durante la interacción láser-materia a tiempos cortos, la energía láser absorbida aumenta la presión del material cerca de la superficie y el movimiento hidrodinámico puede ser impulsado por el gradiente de presión [74].

En la Fig. 1.7 se presenta un esquema del principio del procesado en el que se muestra la incidencia de la radiación láser sobre la superficie donde se genera el plasma confinado por un medio acuoso y se produce la onda expansiva que penetra hacia el interior del material.

Hay que mencionar que en el presente trabajo no se emplean capas ablativas, ya que pueden ser tóxicas y traer consecuencias negativas en su aplicación en implantes. De esta manera, el procesado con “laser peening” no es un tratamiento puramente mecánico, sino termo-mecánico. Durante este procesado, también se produce la propagación de calor debido a la alta temperatura que alcanza el

plasma en la superficie (entre 10.000 y 20.000 K) y se propaga la onda de presión inducida por la expansión del plasma. El resultado esperado es que se produzca la ablación de la superficie (1-2 μm) y la fusión [75], combinadas con la compresión inducida por la onda de expansión del láser.

Conviene destacar que el procesado de “laser peening” no puede ser explicado globalmente por una única teoría, por lo que se suele hacer una división entre régimen elástico, plástico e hidrodinámico, aunque se puede considerar como un procesado basado, en gran parte, en la propagación de ondas de presión [76] que produce muy poco trabajo en frío debido a las altas velocidades de deformación que se alcanzan ($\geq 10^6 \text{ s}^{-1}$). Las velocidades de deformación típicas de los procesos de trabajo en frío convencionales oscilan entre 10^1 y 10^3 s^{-1} . Velocidades más altas (hasta 10^5 s^{-1}) se consiguen sólo en casos excepcionales, por ejemplo, cuando la deformación se concentra en una zona de dimensiones muy pequeñas, del orden de décimas de mm, y el material pasa a través de los equipos de procesado a cientos o incluso miles de metros por minuto, como en el procesado de cables de pequeño diámetro, el laminado de chapas delgadas o el mecanizado de alta velocidad. Los procesos de conformado por impacto (HERF, de sus siglas en inglés “High Energy Rate Forming”) o conformado por explosión provocan pequeñas deformaciones a altas velocidades de deformación (hasta 10^6 s^{-1}). El metal se deforma localmente por la propagación plástica (HERF) o la propagación de una onda de presión (conformado por explosión), a una velocidad de miles de metros por minuto [76].

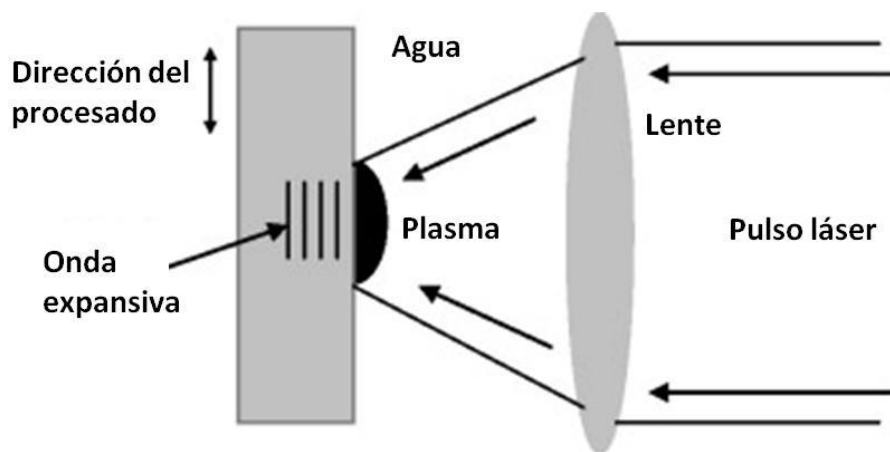


Fig. 1.7 Principio del procesado con “laser peening” [77]

Por tanto, a diferencia de los procesos de deformación lenta, el tiempo se convierte en una variable crítica: cuando dos cuerpos chocan se generan ondas de compresión en la zona de contacto que se transmiten al resto del sólido con una cierta velocidad. De este modo, durante los instantes inmediatamente posteriores al impacto, algunas zonas del sólido, las más cercanas a la de contacto, se estarán deformando, mientras que otras más alejadas no estarán sometidas todavía a ningún estado de sollicitación. Estos fenómenos de propagación de ondas suponen una gran complicación, pues los valores de la tensión o deformación varían de punto a punto y a lo largo del tiempo. Por otra parte, dado que se producen aceleraciones muy fuertes, es necesario considerar los efectos de

las fuerzas de inercia. Cuando el impacto se produce a altas velocidades, se generan grandes compresiones en la zona de contacto entre los cuerpos, y cuando estas ondas de compresión alcanzan los contornos libres del sólido se reflejan como ondas de tracción de una magnitud igualmente elevada. Paralelamente, surgen aspectos termodinámicos, pues más de un 90 % de la energía empleada en deformar un material se convierte en calor. A altas velocidades de deformación no hay tiempo para que se produzca un flujo de calor apreciable entre el cuerpo y el exterior, y la temperatura aumenta en la zona afectada. En definitiva, la situación que se produce en un impacto a alta velocidad es, por lo tanto, muy compleja y la respuesta de los cuerpos involucrados depende, tanto de los materiales que los componen como de sus características geométricas [78].

1.4 RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Desde el punto de vista de la ciencia e ingeniería de materiales, la topografía se ocupa de la descripción del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie. La topografía puede influir en la velocidad a la que el hueso se forma sobre la superficie del material de un implante más que el espesor de los posibles óxidos formados o la microestructura. Uno de los conceptos que se usan en topografía para describir la irregularidad de las superficies es la rugosidad [79]. Los datos obtenidos *in vivo* muestran que las superficies rugosas ($R_a \leq 10 \mu\text{m}$) producen una mejor fijación ósea que las superficies lisas [80-82], ya que el porcentaje del implante en contacto directo con el hueso aumenta [83], sin comprometer el comportamiento *in vitro* de la corrosión [84-85]. En general, la porosidad y la rugosidad son biológicamente más favorables que las superficies lisas y pueden afectar a la adhesión y a la proliferación celular [24]. Pero hay que actuar con prudencia ya que se han detectado complicaciones en el recambio de prótesis con superficies rugosas debido a que una excesiva osteointegración conlleva la extracción de una gran cantidad de hueso adyacente. Hay que tener en cuenta que habitualmente los implantes poseen una vida media de entre 10 y 30 años, por lo que muchos pacientes jóvenes han de someterse a cirugías de revisión a lo largo de su vida [86]. Por otro lado, un estudio realizado por Wenneberg [80], en el que compara la respuesta del hueso a los tornillos de titanio comercialmente puro con dos grados de rugosidad, indicó que un aumento de rugosidad superficial muy elevada en comparación con uno moderado suponía una desventaja a corto plazo para el tejido óseo. Wenneberg concluye en su tesis que una superficie con una rugosidad media de 1,5 micras aproximadamente, da lugar a la mejor fijación al hueso [87]. Así mismo, es conocido que los implantes cuyas superficies tienen un alto grado de pureza obtienen mejor integración ósea que las que presentan cuerpos extraños [88].

Las superficies obtenidas según los tratamientos aplicados, presentan topografías cuya rugosidad abarca los siguientes aspectos, Fig. 1.8 [89]:

- Las estrías de las superficies tienen una direccionalidad según haya sido el procesado.
- Presentan un determinado perfil real, que es el obtenido al cortar la superficie por un plano perpendicular a la misma.

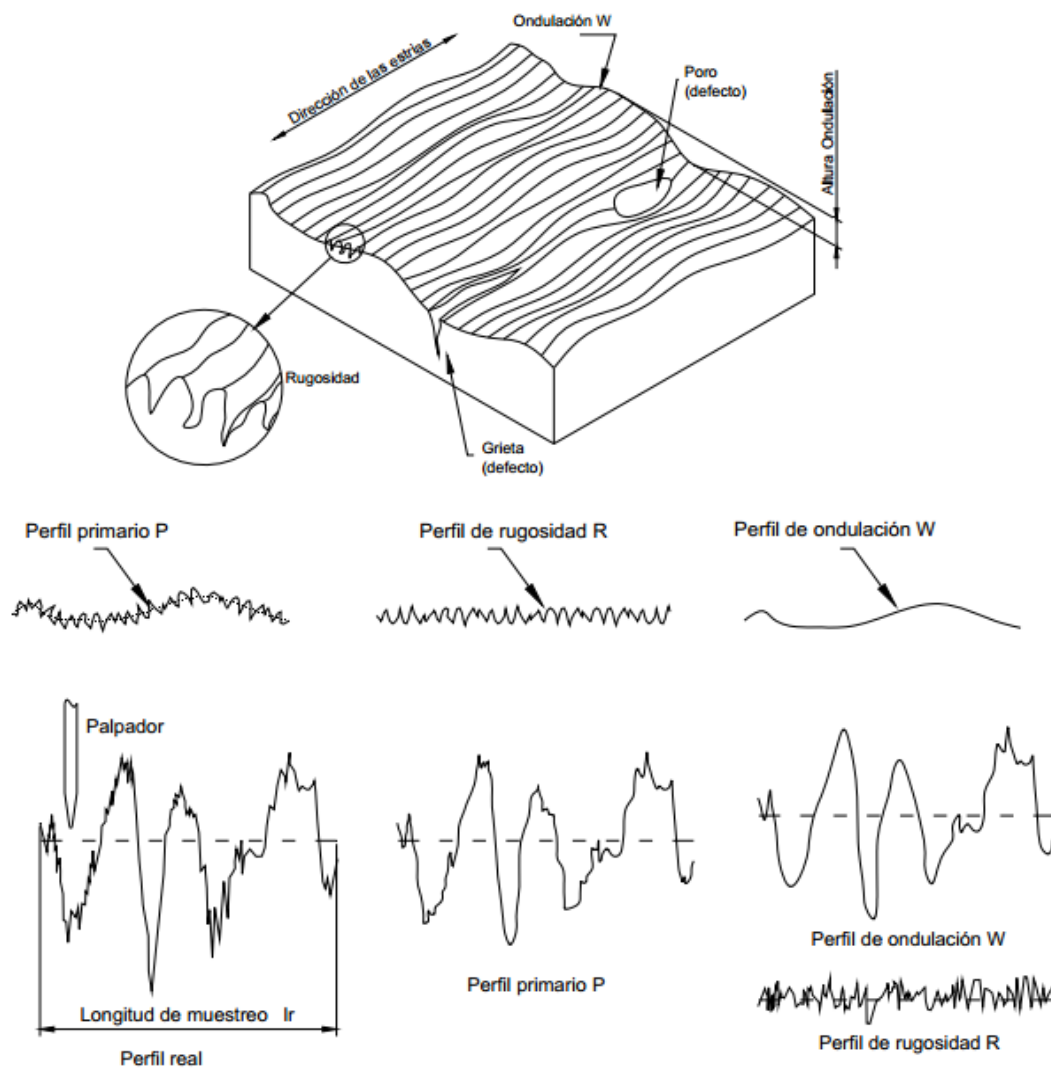


Fig. 1.8 Características de la rugosidad superficial [89].

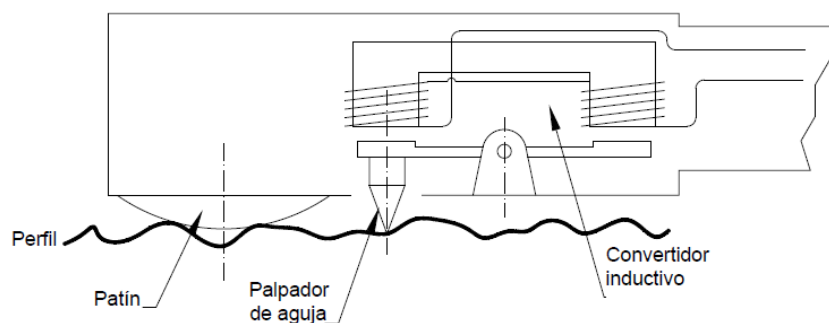


Fig. 1.9 Perfilómetro mecánico para la obtención del perfil de la superficie [89].

- El perfil primario, P, es el perfil real que queda suavizado al realizarse la medición mediante un equipo provisto de un palpador, debido a las limitaciones geométricas de este y a la sensibilidad del equipo.

- Este perfil primario P, puede descomponerse en dos curvas, según la escala:
 - Perfil de ondulación, W: en forma de onda.
 - Perfil de rugosidad, R: es más sinuoso, sobre la forma ondulada.

La obtención y análisis de estos perfiles no se realiza en toda la pieza, sino en determinadas longitudes de perfil tomados en diversas partes de la superficie.

El método más usado en la industria para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro, Fig. 1.9 [89]. El tratamiento estadístico de los datos permite determinar diferentes parámetros de rugosidad. El principio de operación del perfilómetro es simple: una punta fina (palpador) en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas y se registran o grafican.

Tabla 1.2 **Parámetros de rugosidad según norma UNE-EN-ISO 4287:1999 [90].**

Definición	Parámetro (1997)
Máxima altura de pico	R_p
Máxima profundidad de valle	R_v
Máxima altura del perfil	R_z
Altura media de los elementos del perfil	R_c
Altura total del perfil	R_t
Desviación media aritmética del perfil	R_a
Desviación media cuadrática del perfil	R_q
Factor de asimetría del perfil	R_{sk}
Factor de aplastamiento del perfil	R_{ku}
Pendiente media cuadrática del perfil	$R\Delta_q$
Tasa de material del perfil	$R_{mr(c)}$
Diferencia de altura entre niveles de corte	$R\delta_c$
Tasa de material relativa	R_{mr}

Además del perfilómetro mecánico, otro equipo de contacto digno de mencionar es el microscopio de fuerza atómica (MFA), que puede considerarse como un perfilómetro de resolución sub-nanométrica. Los equipos de no contacto son en general ópticos y permiten la medición de la forma y la textura de todo tipo de superficies a escala micro y nanométrica en tres dimensiones. Algunos equipos ópticos se basan en cambios en el enfoque de luz monocromática que corresponden a

diferencias de alturas en la superficie y otros aprovechan el fenómeno de interferencias (interferómetros) [79].

Existen diferentes parámetros para definir la rugosidad de una superficie, los cuales se presentan en la Tabla 1.2. El parámetro de rugosidad más usado es la rugosidad promedio (R_a) y los diferentes procesos dan lugar a valores de R_a inherentes típicos. En la Tabla 1.3 se muestran los grados de R_a tal y como se indican (en inglés) en el ASM Metals Handbook.

Tabla 1.3 Grados de R_a (ASM Metals Handbook)

Clase	Rugosidad, R_a (μm)
Super finish	0,1
Polish	0,2
Ground	0,4
Smooth	0,8
Fine	1,6
Semifine	3,2
Medium	6,3
Semirough	12,5
Rough	25
Cleanup	50

1.5 DEFORMACIÓN EN FRÍO

Como ya se ha mencionado, los procesados de granallado y agua a alta presión pueden considerarse como procesos de deformación severa superficial en frío, mientras que en el “laser peening” intervienen principalmente mecanismos hidrodinámicos y velocidades de deformación muy elevadas ($\geq 10^6 \text{ s}^{-1}$). En todos ellos, aproximadamente el 90% de la energía aplicada se disipa como calor. El resto se almacena en la red cristalina aumentando así la energía interna entre 0,01 a 1,0 calorías/gramo, según el punto de fusión o el tipo y contenido de aleantes. La energía almacenada aumenta con la cantidad de deformación aplicada hasta alcanzar un valor de saturación, y es mayor cuando la temperatura de deformación es menor. Parte de este almacenamiento puede atribuirse a la creación de vacantes y parte a energía de maclado y de defectos de apilamiento, pero en su mayoría se debe a la generación e interacción de las dislocaciones. Al pasar de un material totalmente recocido a uno severamente deformado su densidad aumenta de 10^6 a 10^{12} dislocaciones cm^{-2} .

El mecanismo que explica la evolución de la microestructura en materiales metálicos durante un proceso de deformación por trabajo en frío es el deslizamiento de dislocaciones [91], por el cual se produce la deformación plástica. Cuanto más difícil sea moverlas, más difícil será deformar plásticamente el material [92]. A medida que las dislocaciones se van desplazando y generando deformación plástica, también se van multiplicando, hasta que llega un momento en que son tantas que se frenan unas a otras y la resistencia adicional que se requiere para hacer que se desplacen aumenta. La facilidad para que las dislocaciones se muevan depende de muchos factores, uno de los cuales es el número de sistemas de deslizamiento que posea la estructura cristalina y que éstos sean compactos. A mayor número de sistemas de deslizamiento, es más fácil para las dislocaciones iniciar y mantener su desplazamiento y, por tanto, el material es más fácil de deformar.

1.5.1 Deformación plástica en aceros austeníticos

En los materiales con baja energía de defecto de apilamiento, tales como los aceros inoxidable austeníticos, no se forma una estructura de celdas de dislocaciones, sino que estas se disocian para formar matrices planas de defectos de apilamiento en los planos de deslizamiento [93]. En estos casos el maclado se puede considerar como mecanismo secundario al deslizamiento, ya que no es un modo dominante de deformación en metales que poseen muchos sistemas de deslizamiento posibles, como en aquellos con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, CCC, aunque si estos poseen baja energía de defecto de apilamiento (inferior a 25 mJm^{-2}) es posible la formación de maclas [94]. En el límite de la macla con la matriz que la rodea, siempre se forma un defecto de apilamiento, que es la interrupción de una o dos capas en la secuencia de apilamiento de la estructura de un cristal. Esta interrupción lleva asociada una cierta energía de defecto de apilamiento y su magnitud es consecuencia del balance entre la fuerza repulsiva entre dos dislocaciones parciales, por un lado, y la fuerza atractiva debida a la tensión superficial del defecto de apilamiento. Si dicha energía disminuye, los defectos de apilamiento aumentan, de manera que el deslizamiento cruzado se hace más difícil y el maclado más fácil [95], apareciendo bandas de maclas muy finas, cuyo tamaño y frecuencia dependen también de la energía de defecto de apilamiento. El mecanismo de maclado consiste en el movimiento de planos de átomos en la red, paralelos a un plano específico de maclaje, de manera que la red se divide en dos partes simétricas diferentemente orientadas. La cantidad de movimiento de cada plano de átomos en la región maclada es proporcional a su distancia del plano de maclaje, de manera que se forma una imagen especular a través de este plano, según se muestra en las Fig. 1.10a y 1.10b descritas en [96]. Este comportamiento es típico de los aceros TWIP (de sus siglas en inglés, “TWinning Induced Plasticity”) [97]. La mayoría de las aleaciones poseen una microestructura estable cuando son sometidas a un proceso de deformación plástica, sin embargo, existen materiales metaestables que no son estables bajo carga mecánica, como los aceros austeníticos. En estos metales con estructura cristalina CCC, el plano de maclaje es el (111) y la dirección de maclaje es la [112], [96].

Así, en algunos aceros austeníticos, para el valor crítico de $\sim 25 \text{ mJm}^{-2}$, se favorece el mecanismo de maclado, sin embargo, cuando la energía de defecto de apilamiento es inferior a 20 mJm^{-2} la transformación de fase γ -austenita a ε -martensita será la que gobierne el mecanismo de deformación [98]. Por otro lado, también se puede producir la transformación de fase γ -austenita a

α' -martensita cuando estos aceros, denominados TRIP (de sus siglas en inglés, “Transformation Induced Plasticity”), son sometidos a procesos de deformación plástica severa [99]. Esta fase se produce por transformación displaciva (sin difusión atómica) y la transformación tiene lugar por mecanismos cristalográficos al producirse un movimiento colectivo de átomos por cizallamiento. El desplazamiento de los átomos es inferior a las distancias interatómicas, de manera que aunque los mecanismos de difusión no intervienen se observa un aumento de volumen de en torno al 2-3%. Fig. 1.11.

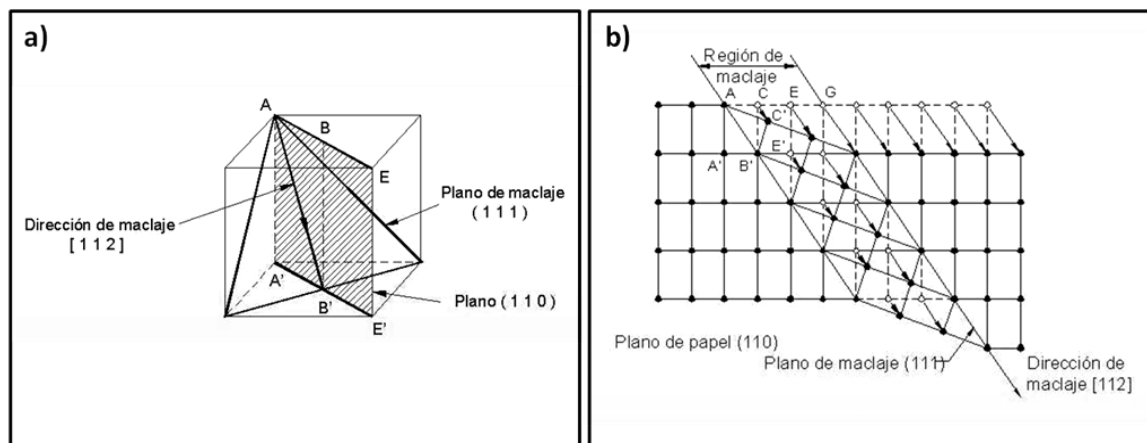


Fig. 1.10 (a) Diagrama de un plano de maclaje y dirección de maclaje en una red CCC. (b) Diagrama esquemático de maclaje en una red CCC.

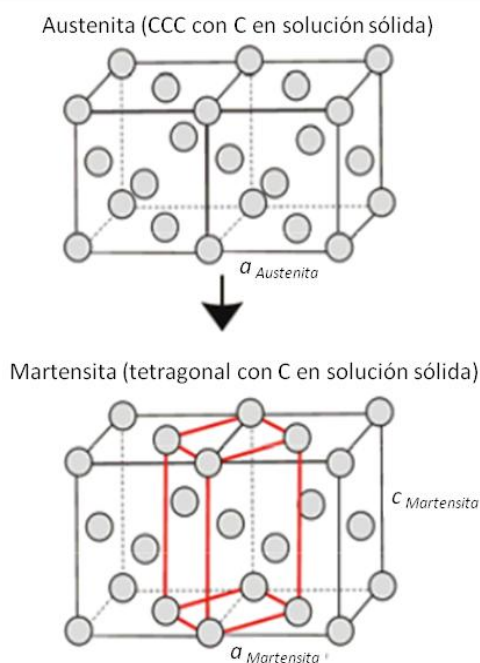


Fig. 1.11 Transformación de fase γ -austenita a α' -martensita inducida por deformación en aceros.

La formación de martensita inducida por deformación está relacionada con la estabilidad de la austenita a temperaturas cercanas o inferiores a la temperatura ambiente, de modo que la

susceptibilidad a esta transformación estructural está correlacionada con el valor de la energía de defecto de apilamiento, la cual es función de la composición del acero y de la temperatura de ensayo [100-102]. Así, durante la deformación plástica, en los aceros, dependiendo de su composición química y de la energía de defecto de apilamiento, pueden formarse dos fases martensíticas diferentes, ϵ -martensita (hexagonal compacta, HC) y α' -martensita (cúbica centrada, CC, o tetragonal) [100, 103-104].

La transformación inversa de α' -martensita a γ -austenita se puede conseguir variando las temperaturas de inicio y fin de la reversión a partir de 433°C a 445°C y de 705°C a 724°C, respectivamente, dependiendo de la magnitud de la deformación y la velocidad de calentamiento [105-108].

Por lo general, la dureza y el límite elástico de un acero inoxidable austenítico aumentan con la deformación en frío, y los granos de un material deformado tienden a alargarse y a adquirir una orientación cristalográfica preferente (textura). Además, se produce un gran aumento de la superficie total de fronteras de grano, la cual se crea mediante la incorporación de algunas dislocaciones que se generan de forma continua durante el proceso de deformación [93]. Si la deformación es elevada, al mismo tiempo disminuye la conductividad eléctrica.

1.5.2 Deformación plástica en la aleación Ti6Al4V

El Ti6Al4V es una aleación bifásica que contiene 6% en masa de Al, que estabiliza la fase mayoritaria α (HC) y 4% en masa de V, que estabiliza la fase β (CC). En materiales HC el maclado es un mecanismo de deformación común [109] que se activa después del deslizamiento de dislocaciones, ya que la simetría de la red y la disponibilidad de sistemas de deslizamiento son menores que en metales cúbicos, y se hace significativo desde deformaciones muy bajas ($\epsilon \sim 0,2$) [93]. Sin embargo, la presencia de Al en el Ti6Al4V inhibe el maclado [110].

Las dos fases en la aleación tienen diferentes propiedades dadas por sus estructuras, de modo que la fase α exhibe mayor resistencia y menor ductilidad que la fase β [111]. La deformación plástica ocurre en la fase α , principalmente mediante deslizamiento de dislocaciones. Estas dislocaciones se emiten desde las interfaces α/β y se deslizan en planos basales, más que en planos prismáticos, debido a su compatibilidad con la interfaz HC-CC [112].

Adicionalmente, se puede producir un afino del tamaño de grano de la fase α , aumentando el área de interfaz α/β , que incrementa el deslizamiento en los límites α/β [113].

1.5.3 Tratamientos térmicos de recocido

Los efectos de la deformación en frío pueden eliminarse por medio de un tratamiento térmico de recocido. En este se distinguen tres etapas: restauración, recrystalización y crecimiento de grano.

Durante la restauración, Fig. 1.12b, se produce la aniquilación y la reordenación de las dislocaciones. Los cambios microestructurales son relativamente homogéneos y, por lo general, no afectan a los límites entre los granos deformados [93], la conductividad eléctrica se aproxima a la

del metal recocido y los rayos X indican, sin lugar a dudas, la disminución de tensiones internas en la red cristalina. La fuerza promotora de los procesos de restauración y recrystalización es la energía de deformación almacenada. A una temperatura superior a la de restauración, se inicia un proceso de sustitución de la estructura deformada por granos totalmente libres de tensiones. Esto indica el comienzo de la recrystalización, Fig. 1.12c, que se puede determinar por medios mecánicos ya que la dureza y la resistencia disminuyen muy rápidamente mientras que la ductilidad aumenta. Como es de esperar, la densidad de dislocaciones disminuye también en forma apreciable. La recrystalización completa, Fig. 1.12d, se produce cuando se forman nuevos granos libres de dislocaciones dentro de la estructura recuperada. Aunque la recrystalización elimina las dislocaciones, el material todavía contiene fronteras de grano que son termodinámicamente inestables. Un aumento de la temperatura de recocido a niveles superiores a los del intervalo de recrystalización produce un aumento rápido en el tamaño de los granos más grandes, eliminándose los más pequeños al tiempo que las fronteras de grano asumen una configuración de menor energía, Fig. 1.12e. En ciertas circunstancias este crecimiento normal de grano puede dar paso al crecimiento selectivo de unos pocos granos grandes, Fig. 1.12f, proceso conocido como crecimiento de grano anómalo o recrystalización secundaria [93].

Desde un punto de vista práctico, la temperatura de recrystalización se define como aquella a la cual se obtiene una estructura de granos totalmente nueva (o bien, un 95% de granos recrystalizados) en un período de una hora. Normalmente se encuentra alrededor de 0,4 veces la temperatura de fusión (en K) de la aleación, aunque estos valores varían sensiblemente con el grado de deformación

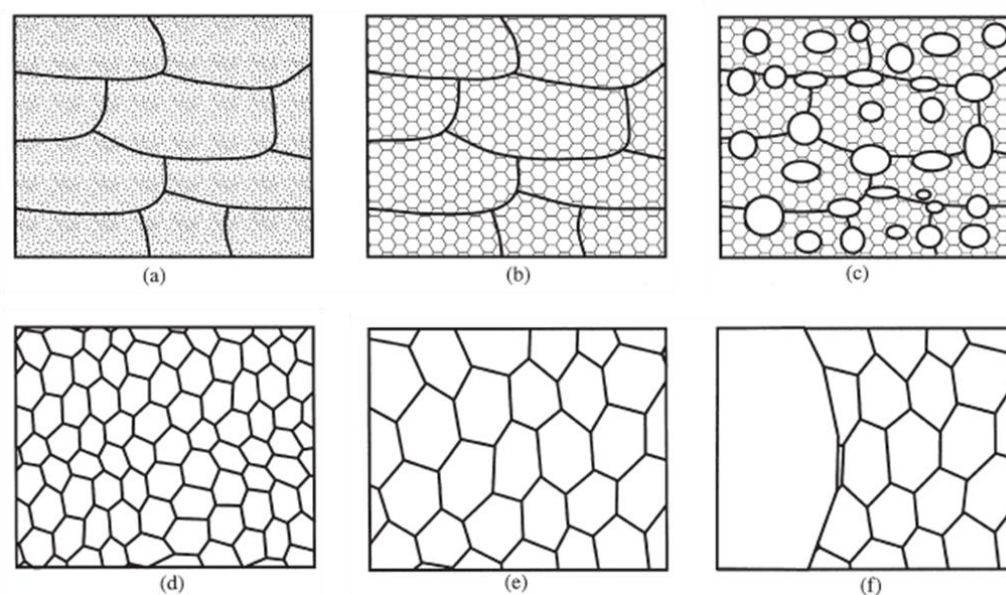


Fig. 1.12 Diagrama esquemático del principal proceso de recocido: (a) estado deformado, (b) restaurado (c) parcialmente recrystalizado, (d) totalmente recrystalizado, (e) crecimiento de grano, (f) crecimiento de grano anómalo [93].

1.6 MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

Los tratamientos de modificación superficial anteriormente descritos, pueden generar un endurecimiento superficial y sub-superficial como consecuencia de la deformación plástica que tiene lugar. La resistencia mecánica de un material depende de la facilidad con que se deforma plásticamente, es decir por la movilidad de las dislocaciones durante su deslizamiento en el proceso de deformación [114-115]. Por tanto, cualquier restricción al movimiento de dislocaciones dará lugar a un incremento de la resistencia del material. Los obstáculos más frecuentes al movimiento de dislocaciones son las fronteras de granos o subgranos, las maclas, los átomos de soluto, los precipitados y/o partículas de segunda fase, la transformación martensítica y otras dislocaciones [114-115]. A continuación se describen brevemente los mecanismos de endurecimiento planteados para los parámetros microestructurales de interés en este trabajo: deformación, afino de grano, maclado y transformación martensítica.

1.6.1 Endurecimiento por deformación

El endurecimiento por deformación se produce en un material dúctil a medida que este es deformado plásticamente y se vuelve más duro y resistente. Esto es debido al aumento de la densidad de dislocaciones y a la interacción entre ellas que dificulta el movimiento de las mismas [115]. Para que este endurecimiento se mantenga, las dislocaciones introducidas durante la deformación deben permanecer en la estructura del material, de modo que no se produzca el fenómeno de restauración o recrystalización. En la Fig. 1.13 se representa el endurecimiento por deformación en la curva tensión-deformación, donde se observa que un material que no endurece por deformación presentaría una zona plástica totalmente horizontal, una vez superado el límite elástico (σ_y). En un material real, sin embargo, una vez superado σ_y , la curva toma valores de tensión más elevados.

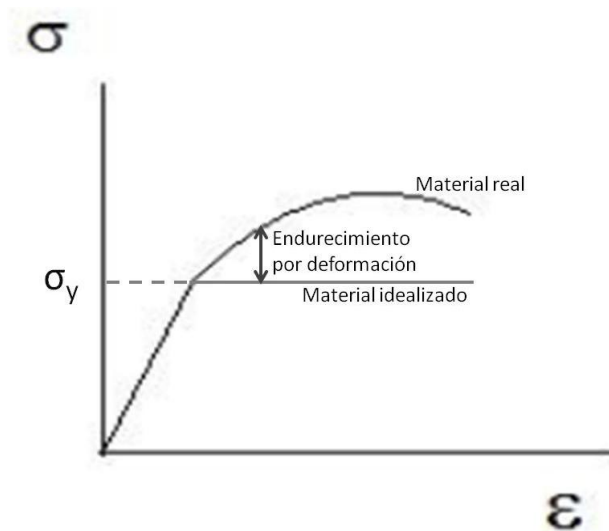


Fig. 1.13 Curva tensión-deformación (σ - ϵ) de un material real y de un material idealizado (sin endurecimiento).

1.6.2 Endurecimiento por afino de grano

El endurecimiento por afino de grano es consecuencia de que las fronteras de grano actúan como barrera para el movimiento de las dislocaciones desde un grano hasta el adyacente. Debido a que los granos adyacentes tienen distintas orientaciones, cuando la dislocación llega a una frontera no puede continuar su movimiento. A medida que llegan más dislocaciones, estas se apilan en las fronteras porque no pueden atravesarlas y se crea una zona de elevada energía elástica que, para relajarse, hace que se active una nueva fuente de dislocaciones en el grano adyacente, Fig. 1.14, [115]. Así, el endurecimiento es mayor a medida que disminuye el tamaño de grano, debido a que aumenta la fracción en volumen de fronteras que actúan como barreiras que dificultan el movimiento de dislocaciones [116-117].

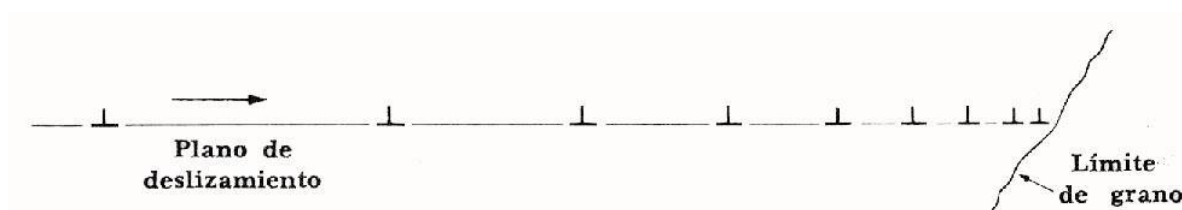


Fig. 1.14 Apilamiento de dislocaciones en una frontera de grano

1.6.3 Endurecimiento por maclado

Las maclas se forman solamente en metales que han sufrido deformación previa por deslizamiento, y el endurecimiento que se consigue es la suma de ambos mecanismos. Como la fracción en volumen de las maclas aumenta con la deformación, el paso medio libre de las dislocaciones disminuye rápidamente. Por tanto, el maclado es un mecanismo de endurecimiento secundario al deslizamiento que potencia la inhibición de flujo plástico por deslizamiento, por afino de grano y por bloqueo de dislocaciones y de fronteras de grano [96].

1.6.4 Endurecimiento por transformación martensítica

La transformación martensítica se produce por cizallamiento y ocurre sin difusión de materia a partir de la fase de alta temperatura, la cual es retenida a temperaturas inferiores a la de equilibrio de la transformación invariante. La martensita empieza a formarse cuando la fase original se enfría por debajo de la temperatura crítica M_s , y la transformación termina a la temperatura inferior, M_f . Al disminuir la temperatura por debajo de M_s , aumenta la fuerza promotora para la transformación, con lo cual se incrementa la formación de núcleos que pueden crecer en ese momento. Esto ocurre debido a la tendencia en el sistema a formar una estructura cristalina que se aproxime a la del equilibrio.

La deformación mecánica promueve la formación de martensita a temperaturas superiores a M_s . Esta martensita es la martensita inducida por deformación a la que ya se ha hecho referencia anteriormente. En general, sólo produce endurecimiento en los aceros con contenido de carbono

superior al 0,3 %, en los que la martensita es una solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura cúbica centrada. Esta estructura reticular altamente distorsionada es la principal razón de su alta dureza, ya que al estar los átomos empaquetados con una densidad menor que en la austenita, durante la transformación a martensita ocurre una expansión que produce altos esfuerzos localizados que dan como resultado la deformación plástica de la matriz [118].

1.7 TENSIONES RESIDUALES

Las tensiones residuales son aquellas que permanecen en un material en ausencia de fuerzas externas. Se producen como respuesta a deformaciones inhomogéneas en el material, y por lo tanto se pueden originar en procesos de conformado (trefilado, estampación, mecanizado,...), tratamientos térmicos (temple), tratamientos superficiales (granallado, “shot peening”, cementación,...) y procesos de unión (soldadura).

Las tensiones residuales se clasifican en dos grupos en función de la escala en la que pueden considerarse constantes: macroscópicas y microscópicas, Figs. 1.15 y 1.16. Las macroscópicas (o de primer orden, σ_{rs}^I) corresponden a los valores medios de las tensiones locales a lo largo de un volumen que comprende muchos cristalitas, pero que a la vez es pequeño si se compara con las dimensiones de la pieza. Estas tensiones no cambian en la escala de varios granos cristalinos y están en equilibrio dentro de todo el volumen del sólido. Por el contrario, las tensiones residuales microscópicas surgen como consecuencia de una heterogeneidad de la deformación dentro de la microestructura de un material. Pueden ser de dos tipos:

- a) De segundo orden (σ_{rs}^{II}): son constantes dentro de cada grano y se compensan a lo largo de varios granos. Surgen de una heterogeneidad de la deformación entre granos adyacentes o de la diferencia de propiedades térmicas entre fases.
- b) De tercer orden (σ_{rs}^{III}): varían a escala atómica y se compensan dentro de un grano. El origen de este tipo de tensiones está en la presencia de defectos puntuales o una distribución heterogénea de dislocaciones en los granos.

Como se mencionó anteriormente, las tensiones residuales de compresión generadas en los procesos de modificación superficial, pueden mejorar la resistencia a la fatiga de los materiales, ya que inhiben la iniciación y la propagación de grietas.

Para realizar las medidas de tensiones residuales en profundidad mediante difracción de rayos X, es necesario hacer un decapado químico o electropulido controlado, por lo que la muestra ha de ser destruida. Existen métodos no destructivos para la determinación de tensiones residuales en profundidad, sin embargo, estos suelen presentar problemas de disponibilidad (radiación sincrotrón o neutrones), o inconvenientes cuando las superficies son rugosas (corrientes de Eddy o ultrasonidos) [119].

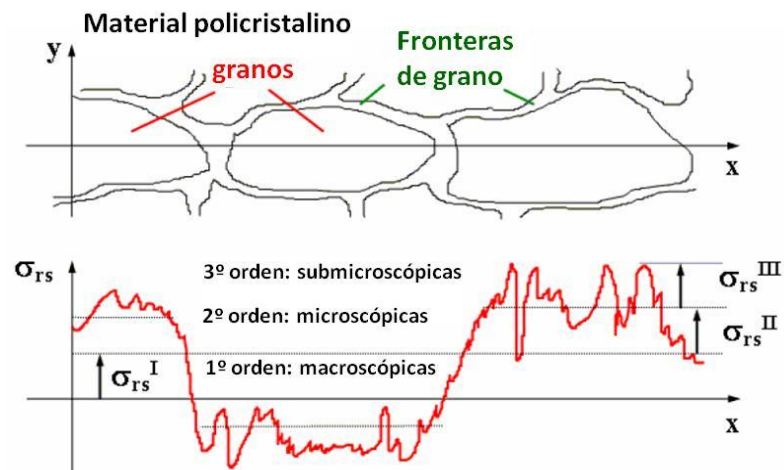


Fig. 1.15 Definición de las tensiones residuales en función de la escala

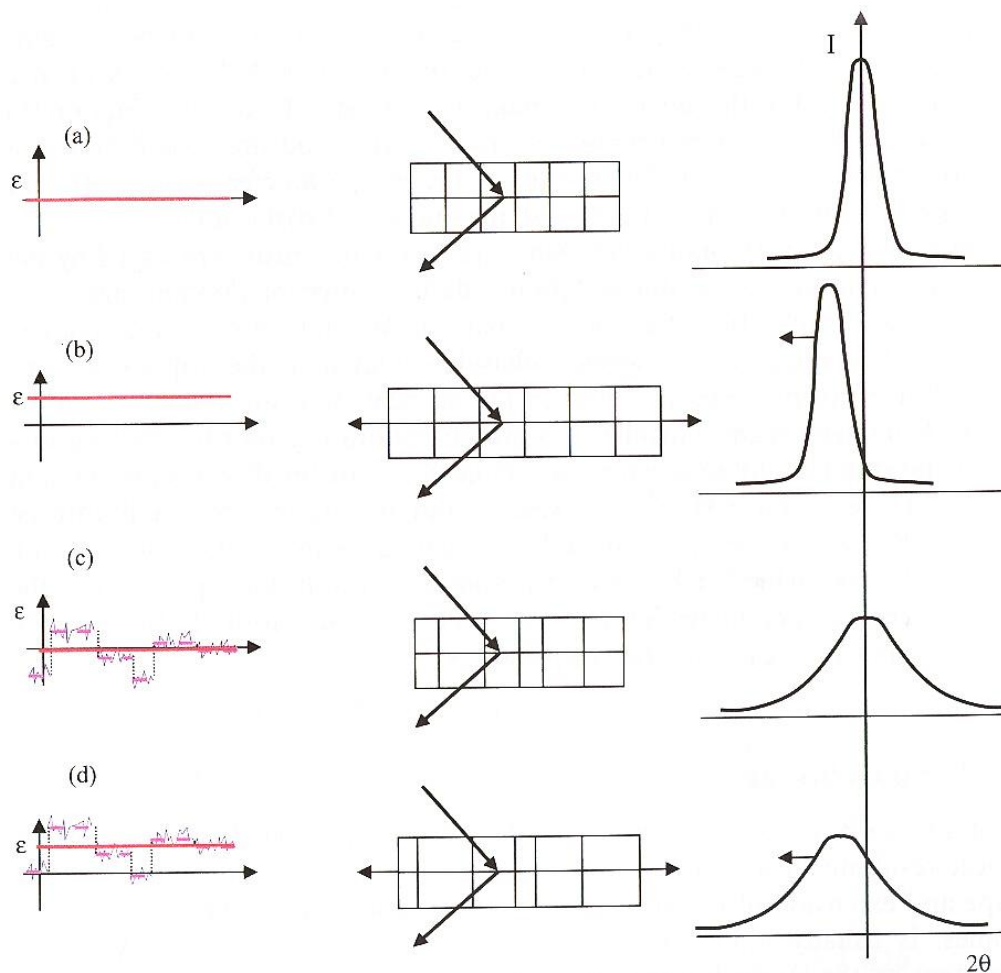


Fig. 1.16 Perfil de los picos de difracción para un material (a) libre de deformación macroscópica y microscópica, (b) sometido sólo a una tensión residual macroscópica, (c) sometido sólo a tensiones residuales microscópicas, y (d) material sometido al efecto combinado de macro- y microtensiones.

1.8 PODER TERMOELÉCTRICO DE METALES

Durante los procesos de modificación superficial anteriormente descritos y estudiados en este trabajo (granallado, chorro de agua y “laser peening”), se genera una alta concentración de defectos y cambios microestructurales, tales como un aumento de la densidad de dislocaciones y de fronteras de grano [45, 54], así como tensiones residuales [52, 70]. Para complementar el estudio microestructural y de tensiones residuales en el presente trabajo se ha utilizado la técnica de Poder Termoeléctrico (PTE), que permite llevar a cabo un análisis global, cualitativo y no destructivo de los defectos producidos como consecuencia de los diferentes mecanismos de deformación.

En los numerosos estudios sobre el efecto de los defectos de la red cristalina (vacantes, átomos intersticiales, impurezas, dislocaciones y defectos de apilamiento) en la resistividad eléctrica [120-121] se ha encontrado una buena concordancia entre los cálculos teóricos y los valores observados. Sin embargo, el poder termoeléctrico es mucho más sensible a la estructura electrónica y a los detalles del proceso de dispersión que la resistividad eléctrica [122], por lo que se comenzó su estudio intensivo hace unos 30 años para la caracterización de metales y aleaciones metálicas, a partir de los trabajos de Pelletier y Borrelly [123-129]. Esta técnica se basa en las propiedades termoeléctricas de los metales, que son muy sensibles a la presencia de defectos microestructurales, y es una herramienta muy útil para revelar la cantidad de átomos en solución sólida (es decir, precipitación y procesos de disolución) [130-131], el estado de dislocaciones del material (deformación y recuperación) [132], y las tensiones residuales generadas durante los procesos de deformación [133-135].

De particular interés para el presente trabajo es la dependencia del poder termoeléctrico con las tensiones residuales, lo cual fue observado por Kropschot y Blatt [136-137], quienes obtuvieron un diferencial de poder termoeléctrico a partir de un termopar hecho de un alambre de cobre puro recocido como material de referencia unido a otro laminado en frío.

1.8.1 Efecto de los defectos microestructurales en el PTE de los metales

El poder termoeléctrico de un metal se ve afectado por los distintos defectos microestructurales debido a las interacciones de estos con los electrones. El término efecto termoeléctrico o termoelectricidad abarca tres principios identificados separadamente, el efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson. Los dos primeros se refieren a la conversión directa de la diferencia de temperatura a voltaje eléctrico (Seebeck) y viceversa (Peltier). El efecto Thomson describe el calentamiento o enfriamiento de un conductor portador de corriente con un gradiente de temperatura [138]. Esencialmente todos los métodos termoeléctricos están basados en el efecto Seebeck en el cual se produce una fuerza electromotriz cuando se unen dos metales distintos formando un circuito cerrado y son mantenidos a temperaturas diferentes.

El efecto termoeléctrico en metales es el resultado de dos corrientes opuestas debido a los electrones y los huecos que se anulan casi completamente. La pequeña diferencia depende de la estructura de la banda de electrones, del espectro de fonones y de las particularidades de los

mecanismos de dispersión. Su medida cuantitativa es el poder termoeléctrico o coeficiente Seebeck [139].

El poder termoeléctrico absoluto de un metal (S) contiene dos contribuciones:

- 1- La componente de difusión (S_D), debida a la expansión de los parámetros eléctricos dependientes de la energía cerca del nivel de Fermi cuando $T = E_F$, donde T es la temperatura y E_F la energía de Fermi. S_D es negativa para los electrones y positiva para los huecos [139].
- 2- La componente de la red cristalina (S_G), inducida sólo por la corrección de no-equilibrio de la función de distribución de fonones, se asocia con la interacción entre fonones y electrones y sólo se puede despreciar a temperaturas bajas [131, 139]. El signo de la componente de la red cristalina depende del tipo de interacción fonón-electrón, que viene determinado por la forma de la superficie de Fermi [139], es decir, la superficie de energía constante, E_F , en el espacio k , que separa los estados electrónicos que no están llenos de los que sí lo están en el cero absoluto [140].

$$S = S_D + S_G \quad (1.1)$$

Las propiedades eléctricas del metal están determinadas por la forma de la superficie de Fermi, porque la corriente se debe a cambios en la ocupación de los estados cercanos a dicha superficie [140]. La importancia de estas superficies de Fermi para el transporte eléctrico radica en que en la representación cuántica del electrón, que interactúa como una onda que se propaga a través de un cristal periódico, la velocidad de un electrón con determinada energía en un cristal real corresponde a la velocidad de un paquete de ondas con vector de onda cercano al espaciado k [141].

Desde el punto de vista cualitativo, S_G es máxima cuando los electrones son la principal dispersión de los fonones, mientras que el efecto de S_G disminuye drásticamente cuando se produce la activación de otros mecanismos de dispersión de los fonones (impurezas, defectos cristalinos u otros fonones) [139]. En metales aleados o con impurezas, la probabilidad de dispersión directa de los fonones en las impurezas es proporcional a su concentración, por lo que se ha demostrado que su presencia siempre disminuye el PTE [139]. Por tanto, las impurezas o los defectos cristalinos alteran el PTE absoluto de un metal, según su concentración y según cómo modifiquen la superficie de Fermi [142-143].

Se puede asumir que las distintas contribuciones de los defectos son aditivas, por lo que el PTE absoluto (S) de un metal será [128, 131]:

$$S = S_0 + \sum \Delta S \quad (1.2)$$

donde S_0 es el PTE absoluto del material de referencia empleado en las medidas y $\sum \Delta S$ el sumatorio de las contribuciones al PTE.

El poder termoelectrico absoluto de un metal A, es suficiente para determinar el poder termoelectrico absoluto de otro metal B, si el poder termoelectrico de A respecto a B (S_{AB}) es conocido [138]:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1.3)$$

Es importante mencionar que el efecto de los distintos defectos cristalinos en el PTE no puede ser extrapolado de un material a otro, ya que la superficie de Fermi es diferente para cada material.

Está demostrado que el PTE de un metal o aleación se ve afectado por la cantidad de deformación plástica a la que ha sido sometido, aunque de distinta manera de un material a otro. La variación del PTE después de un proceso de trabajo en frío ha sido principalmente estudiada en cobre [136, 144-146]. Borrelly y col. [128] demostraron que al deformar cobre puro o aleaciones de cobre el PTE aumenta y atribuyeron el efecto de la deformación en el PTE al incremento de la densidad de dislocaciones, sin tener en cuenta el efecto de las vacantes o las fronteras de grano, que también se generan. Thakoor y col. estudiaron el efecto por separado de las dislocaciones y las vacantes en el PTE, concluyendo que las dislocaciones aumentan el PTE, mientras que las vacantes lo disminuyen [143]. El efecto de los átomos de soluto en el PTE también se ha estudiado de manera extensa en este tipo de materiales [126, 128, 139]. La influencia de la deformación plástica en el PTE del oro y de la plata fue estudiada por Druyvesteyn y Mensen [147], que encontraron una gran dificultad en la comparación de los valores experimentales y teóricos porque los defectos introducidos por la deformación plástica no estaban bien definidos, debido a la presencia de defectos de diversos tipos o de complicados sistemas de defectos. Polak [122] estudió el efecto de los defectos de la red cristalina en el PTE absoluto del oro y el platino, y encontró que las dislocaciones aumentaban el PTE absoluto del oro, mientras que las vacantes lo reducían. Sin embargo, en el platino ambos tipos de defectos reducían el valor absoluto del PTE en todo el rango de temperaturas.

Especialmente relevante para el presente trabajo son los estudios realizados en aceros y aleaciones de titanio. En algunos aceros se ha observado que el valor del PTE disminuye con la deformación [148-149] debido a que la suma de los defectos microestructurales como dislocaciones, vacantes, fronteras de grano, etc., afectan a las propiedades del transporte eléctrico. Es conocido que el tamaño de grano afecta al PTE como consecuencia del aumento de las fronteras de grano que da lugar a un menor movimiento de los electrones de conducción [150]. Sin embargo, diversos estudios demuestran que su influencia es menor a la de otros efectos, tales como la presencia de soluto (precipitación y procesos de disolución) y de dislocaciones en el material (deformación y restauración) [151-152]. Estudios realizados en un acero inoxidable austenítico AISI 304 demuestran que existe un umbral en torno a las 50 μm por debajo del cual el PTE no es sensible a las variaciones en el tamaño de grano [152], al menos en presencia de procesos de disolución. Otros autores [148-149] afirman que la transformación de martensita a austenita en los aceros aumenta el PTE debido a la disminución de dislocaciones producida en el proceso de transformación [148]. Los estudios del efecto del PTE en el Ti6Al4V, se han centrado principalmente en la sensibilidad de la técnica para detectar la concentración de impurezas y los

cambios de fase, en especial fenómenos de precipitación [129], y la presencia de anisotropía debida a la deformación plástica producida por los procesos de trabajo en frío [129, 153-156].

1.8.2 Efecto de las tensiones residuales en el PTE de los metales

Recientemente se ha demostrado que las medidas de PTE se pueden realizar mediante el uso de un detector magnético de alta sensibilidad que registra las corrientes termoeléctricas alrededor de inclusiones y otro tipo de inhomogeneidades cuando la muestra a inspeccionar está sujeta a un flujo de calor direccional [133, 157-159]. En este caso se aplica un calentamiento o enfriamiento externo a la muestra lo cual produce un gradiente de temperatura en la zona a inspeccionar. Como resultado, diferentes puntos en el límite entre el material base intacto y la zona afectada deberán estar a diferentes temperaturas, por lo que también tendrán diferentes valores de PTE. Esta diferencia de potencial produce corrientes termoeléctricas locales (cargas eléctricas en movimiento) en la zona afectada en la dirección del flujo de calor, las cuales generan una densidad de flujo magnético B detectable por un magnetómetro [160]. Está demostrado que esta densidad de flujo magnético está relacionada con la presencia de tensiones residuales generadas en los procesos de deformación en las capas más cercanas a las superficies que se encuentran en compresión o en tracción en los metales [133-134, 161]. De manera que este método puede emplearse para caracterizar las tensiones residuales presentes en las muestras procesadas con las distintas técnicas de modificación superficial empleadas en este trabajo.

Además de al efecto de las tensiones residuales, el método magnético es también sensible a otros efectos como los cambios en la textura, la densidad de dislocaciones, las inclusiones, etc. [135, 154, 157-159], aunque de manera menos significativa, tal y como indican estudios realizados en materiales como el cobre [133, 162]. Sin embargo, la separación inequívoca entre la contribución de la relajación de tensiones residuales y la correspondiente a la caída paralela de otros efectos generados por el trabajo en frío no es muy fiable. Por otra parte, este método es totalmente insensible al efecto de la rugosidad superficial [133], lo que supone una ventaja frente a otros métodos no destructivos para la determinación de tensiones residuales, tales como el de ultrasonidos o el de corrientes de Eddy [119].

Sobre la base de todos estos aspectos, en el presente trabajo se ha utilizado la técnica de poder termoeléctrico como técnica de caracterización para ampliar la información sobre los efectos de la deformación durante los procesos de modificación superficial en las aleaciones estudiadas (316 LVM y Ti6Al4V ELI).

1.9 FATIGA DE MATERIALES

La fatiga es un fenómeno por el cual se produce la rotura de los materiales bajo cargas dinámicas cíclicas (fuerzas repetidas aplicadas sobre el material) cuando se someten a cargas inferiores al límite elástico. Ocurre en estructuras sometidas a tensiones dinámicas y fluctuantes, como pueden ser las prótesis de cadera y rodilla o los implantes dentales. Es particularmente peligrosa ya que

puede suceder por acción de tensiones muy inferiores al límite de resistencia a tracción o al límite elástico [95]. Es la primera causa de rotura (~ 90%) en los biomateriales metálicos.

Los métodos de ensayo de fatiga son muy variados. Se diferencian por el carácter de cambio de tensiones en el tiempo, el esquema de sollicitación (flexión, tracción-compresión, torsión) y la presencia o ausencia de concentradores de tensiones.

En la Fig. 1.17 se muestra un ejemplo típico de ciclos de tensiones, siendo un ciclo el conjunto de valores alternativos de las tensiones en un periodo de sus cambios. En este caso, la tensión representada tiene ciclos de tracción (cuando es positiva) y de compresión (cuando es negativa). Cada ciclo se caracteriza por varios parámetros [95]:

- La tensión media del ciclo es el promedio de las tensiones máxima y mínima en cada ciclo:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} \quad (1.4)$$

- El intervalo de tensiones es la diferencia entre tensión máxima y mínima:

$$\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min} \quad (1.5)$$

- La amplitud de tensión es la mitad del intervalo de tensiones y varía alrededor del valor medio:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} = \frac{\Delta\sigma}{2} \quad (1.6)$$

- El cociente de tensiones R es el cociente entre las amplitudes mínima y máxima:

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \quad (1.7)$$

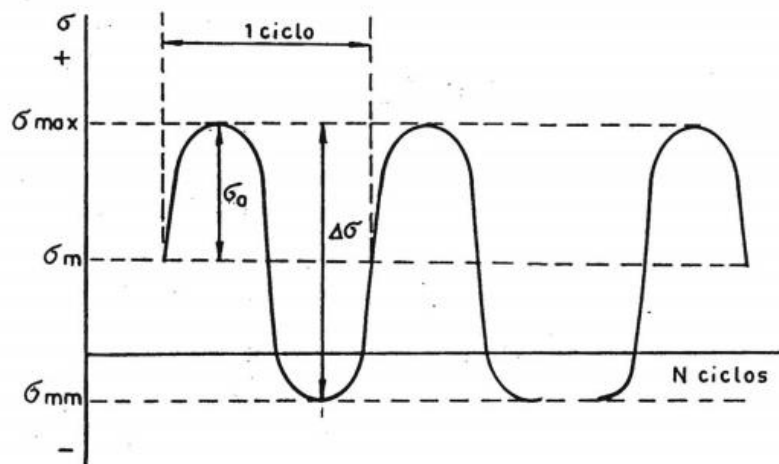


Fig. 1.17 Ejemplo de ciclos de tensiones.

Para el caso de un ciclo con inversión completa de carga, el valor de R es igual a -1 y se denomina simétrico. Si las tensiones mínima y máxima del ciclo no son iguales en magnitud se denomina

asimétrico. Cuando las tensiones cambian su magnitud y signo, el ciclo es alternativo, y si solo cambia su magnitud, el ciclo se considera de signo constante.

El proceso de fatiga consiste en un inicio y posterior propagación de fisuras, que crecen desde un tamaño inicial microscópico hasta un tamaño macroscópico capaz de comprometer la integridad estructural del material. La superficie de fractura es perpendicular a la dirección del esfuerzo.

1.9.1 Curvas $S-N$ o de Wöhler

Las curvas $S-N$ o curvas de Wöhler se obtienen a través de una serie de ensayos donde una probeta se somete a tensiones cíclicas con una amplitud máxima relativamente grande (aproximadamente $2/3$ de la resistencia estática a tracción) y se cuentan los ciclos hasta rotura. Este procedimiento se repite en otras probetas a amplitudes máximas decrecientes.

Los resultados se representan en un diagrama de tensión, S , frente al número N de ciclos hasta la rotura, Fig. 1.18, o frente al logaritmo de N , para cada una de las probetas. Los valores de S se toman normalmente como amplitudes de la tensión. A mayor tensión, menor número de ciclos hasta rotura.

En algunas aleaciones férreas y en aleaciones de titanio, la curva $S-N$ se hace horizontal para valores grandes de N , es decir, existe una tensión límite, denominada límite de fatiga, por debajo de la cual la rotura por fatiga no ocurrirá.

Algunas aleaciones no férreas (aluminio, cobre, magnesio, etc.) no tienen un límite de fatiga definido, dado que la curva $S-N$ continúa decreciendo al aumentar N .

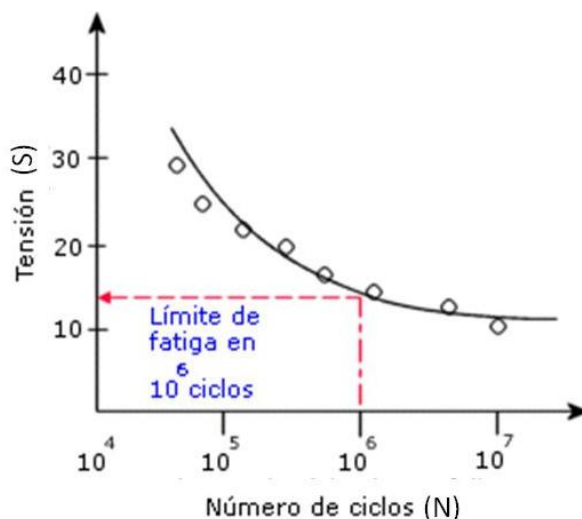


Fig. 1.18 Curva $S-N$ representativa.

Otro parámetro importante que caracteriza el comportamiento a fatiga de un material es la vida a fatiga N_f , que es el número de ciclos para producir una rotura a un nivel especificado de tensiones.

La dispersión en los resultados de los ensayos de fatiga es una consecuencia de la sensibilidad de la fatiga a varios parámetros del ensayo y del material que son imposibles de controlar de forma precisa. Estos parámetros incluyen la fabricación de las probetas y la preparación de las superficies, variables metalúrgicas, alineamiento de la probeta en el equipo de ensayos, tensión media y frecuencia de carga del ensayo.

Aproximadamente la mitad de las probetas ensayadas se rompen a niveles de tensión que están cerca del 25% por debajo de la curva. Esto suele asociarse a la presencia de fuentes de concentración de tensiones, tales como defectos, impurezas, entallas, ralladuras, etc.

1.9.2 Naturaleza de la rotura por fatiga

A medida que aumenta el número de ciclos a una determinada tensión sobre el límite de fatiga, en la probeta se desarrollan los siguientes procesos: 1) deformación plástica, 2) inicio de grietas, 3) crecimiento gradual de algunas de estas y expansión predominante de una grieta principal, 4) rotura rápida y definitiva [95].

1) Deformación plástica:

El movimiento de las dislocaciones y formación de las líneas de deslizamiento en condiciones de cargas intermitentes se observa bajo tensiones menores del límite de resistencia a la fatiga, que a su vez es menor al límite elástico del material. Estas deformaciones por deslizamiento son similares a las obtenidas en el caso estático, de modo que el progreso de dichas líneas es el que conduce a la rotura. La deformación plástica se inicia en los granos favorablemente orientados, cerca de los concentradores de tensiones [95].

El desarrollo de la deformación plástica conduce al endurecimiento por deformación en frío. Este endurecimiento puede llegar a compensar y detener el avance del deslizamiento.

2) Inicio de las grietas por fatiga:

Las grietas que originan la rotura casi siempre nuclean sobre la superficie en un punto donde existen concentraciones de tensión (originadas por diseño o acabados).

Las cargas cíclicas pueden producir discontinuidades superficiales microscópicas a partir de escalones producidos por deslizamiento de dislocaciones, los cuales actuarán como concentradores de la tensión y, por tanto, como lugares de nucleación de grietas.

3) Propagación de las grietas por fatiga:

Se pueden definir dos etapas:

- a) En metales policristalinos, una vez nucleada una grieta, se propaga muy lentamente y a lo largo de planos cristalográficos de tensión de cizalladura alta; las grietas normalmente se extienden en pocos granos en esta fase.

- b) La velocidad de extensión de la grieta aumenta y en este punto deja de crecer en el eje del esfuerzo aplicado para comenzar a crecer en dirección perpendicular a dicho esfuerzo. La grieta crece por un proceso de agudizamiento de la punta a causa de los ciclos de tensión.

4) Rotura:

Al mismo tiempo que la grieta aumenta en anchura, el extremo avanza por deformación continua por cizalladura hasta que alcanza una dimensión crítica y se produce la rotura.

La región de una superficie de fractura que se forma durante la etapa (b) de propagación puede caracterizarse por dos tipos de marcas, denominadas marcas de playa y estrías. Ambas indican la posición del extremo de la grieta en diferentes instantes y tienen el aspecto de crestas concéntricas que se expanden desde los puntos de iniciación. Las marcas de playa son macroscópicas y pueden verse a simple vista, Fig. 1.19.

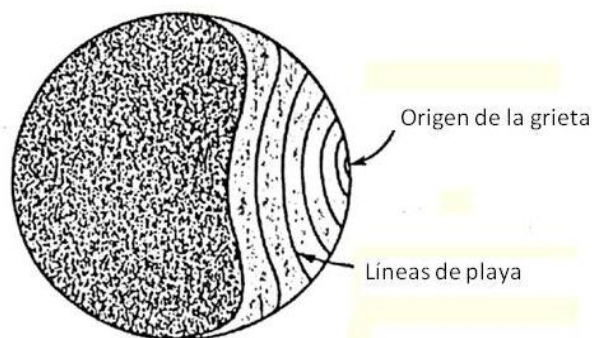


Fig. 1.19 Esquema de fractura típica por fatiga

1.9.3 Influencia de los tratamientos superficiales en la fatiga de los materiales

Ya que las grietas por fatiga se forman en las capas superficiales de las muestras, el estado de estas juega un papel crucial.

Las grietas por fatiga aparecen frecuentemente cerca de distintos concentradores de tensiones, por eso se presta mucha atención a la calidad de la superficie de las probetas para los ensayos. El concentrador de tensiones más importante son las incisiones de los materiales reales en forma de rayas, rasguños, diminutas grietas, etc. El pulido de la superficie, sobre todo el electrolítico, conduce a un aumento sustancial del límite de fatiga [95].

La sensibilidad del material a la incisión en los ensayos de fatiga, así como en las condiciones de carga estática, se determina en primer lugar por su plasticidad. Cuanto mayor es la plasticidad, tanto mayor es el trabajo de deformación plástica (incluso en presencia de un concentrador de tensiones), menor es la velocidad de propagación de la grieta y mayor es el límite de fatiga. Así, para obtener un alto límite de fatiga, la estructura de la capa superficial debe contar con la máxima

resistencia posible a la deformación. Esto se puede alcanzar realizando un tratamiento químico-térmico, procesos de deformación severa superficial para endurecer la superficie y/o afinar los granos, etc. [95]. Pero hay que tener en cuenta que en estos últimos puede producirse un aumento de la rugosidad superficial y/o pequeños surcos en la superficie de la pieza. Estas marcas limitan la vida a fatiga pues son pequeñas grietas, las cuales son mucho más fáciles de aumentar. No obstante, estos procesos crean tensiones residuales de compresión, de modo que cualquier tensión externa de tracción es parcialmente contrarrestada y reducida en magnitud por la tensión residual de compresión. El efecto neto es que la probabilidad de nucleación y/o propagación de la grieta, y por tanto de rotura por fatiga se reduce.

Los procesos de granallado, agua a alta presión y “laser peening”, además de generar superficies con ciertos niveles de rugosidad, normalmente generan deformación plástica y un endurecimiento en la capa más superficial. Esta deformación induce tensiones residuales de compresión, de manera que una mejora en las propiedades de fatiga provendría del aumento de dureza dentro de la capa y de las tensiones residuales de compresión que se originan en el proceso.

1.10 LIBERACIÓN DE IONES

La biocompatibilidad de las aleaciones metálicas se relaciona con ciertos parámetros como la calidad y cantidad de varios elementos liberados en ciertas condiciones clínicas, ya que pueden provocar efectos adversos en el ser humano, además de variar las características, las propiedades y la conducta de la aleación [163-164]. Tal liberación de iones es de interés, principalmente, por ser fuente potencial de alérgenos en reacciones de hipersensibilidad [165-167]. En ocasiones, los iones metálicos son liberados como resultado del proceso de corrosión de los materiales, penetrando tanto tejidos duros como blandos, causando síntomas locales y/o generales [168]. La corrosión y la liberación de iones son dos procesos relacionados que a veces no están suficientemente bien diferenciados en la literatura científica. Ambos están relacionados con la degradación de los materiales pero desde distintos puntos de vista. Mientras la corrosión es un proceso electroquímico, en la liberación de iones actúan un conjunto de procesos. La liberación de iones metálicos depende de factores pertenecientes a las aleaciones *per se*, así como factores externos: tipo de aleación, calidad y tratamiento del material, área de superficie de la aleación expuesta, procedimiento de pulido, composición electrolítica, condiciones biomecánicas relacionadas a la carga, entre otras. Así mismo, depende de características propias del individuo, específicamente de los fluidos corporales, pues sus propiedades físicas, por ejemplo temperatura, cantidad y composición, son influenciados por variables como el pH [167, 169-170].

El acero inoxidable 316 LVM y las aleaciones de CoCr fueron las primeras aleaciones metálicas utilizadas como biomateriales, a pesar de que frecuentemente se encontraban productos de corrosión en los tejidos cercanos al implante [171]. Dichos productos se han demostrado citotóxicos *in vitro* y sin embargo su aplicación *in vivo* no parece generar problemas de citotoxicidad. Por otro lado, tanto el níquel, como el cromo y el cobalto, presentes en estas aleaciones, son elementos potenciales alérgicos, provocando reacciones de hipersensibilidad [164,

167]. Por su parte, el manganeso, también presente en aceros, está relacionado con la aparición de enfermedades como el Parkinson [29].

La inquietud sobre los efectos a largo plazo de los productos de corrosión de aceros y aleaciones CoCr llevó al uso del titanio y su aleación Ti6Al4V como biomateriales, debido a su excelente resistencia a la corrosión.

Tras varios años de uso del Ti6Al4V como material para la fabricación de prótesis, se comenzaron a observar algunos casos de aflojamiento aséptico de las mismas. Además, se observó la presencia de iones titanio, aluminio y vanadio en tejidos adyacentes a prótesis no aflojadas [172], siendo sus niveles muy superiores en el caso de prótesis aflojadas [173]. También se ha detectado la presencia de iones titanio y aluminio en pacientes con prótesis de Ti6Al4V con síntomas de inflamación local después de 1-6 años de su implantación [174]. *In vivo* se ha demostrado que el aluminio se deposita en la matriz ósea en vez del calcio ralentizando la calcificación del hueso [175] y ha sido asociado a enfermedades cerebrales como el Alzheimer [176]. En el caso del vanadio, estudios *in vitro* han mostrado una elevada citotoxicidad por parte de este elemento [177].

Una reducción de la liberación de iones metálicos resultaría beneficioso ya que podría alargar la vida media del implante. Los tratamientos encaminados a generar una capa de óxido en la superficie pueden modular la liberación de iones desde el implante. Mientras que los tratamientos de pasivado con ácido nítrico no alteran [178] o incluso incrementan [179] la liberación de iones metálicos, la oxidación térmica la disminuye notablemente [180]. Dado que los tratamientos a 700°C o 500°C generan una capa de óxido en las superficies del acero 316L y del Ti6Al4V, se considera de interés analizar el efecto de estos tratamientos sobre el comportamiento frente a la liberación de iones de estas aleaciones. Dichos tratamientos han sido realizados en las superficies granalladas.

1.11 REFERENCIAS

1. Williams, D.F., **The Williams dictionary of biomaterials**. (1999), Liverpool, Liverpool University Press. p. 349.
2. Hench, L.L., **Bioceramics: From Concept to Clinic**. J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1487-1510.
3. Matsuzaka, K., Frank Walboomers, X., Yoshinari, M., Inoue, T., Jansen, J.A., **The attachment and growth behavior of osteoblast-like cells on microtextured surfaces**. Biomaterials, 24 (2003) 2711-2719.
4. Klement, P., Du, Y.J., Berry, L., Andrew, M., Chan, A.K.C., **Blood-compatible biomaterials by surface coating with a novel antithrombin–heparin covalent complex**. Biomaterials, 23 (2002) 527-535.
5. Clemens van Blitterswijk, A., Bakker, D., Hesselting, S.C., Koerten, H.K., **Reactions of cells at implant surfaces**. Biomaterials, 12 (1991) 187-193.
6. Puleo, D.A., Nanci, A., **Understanding and controlling the bone–implant interface**. Biomaterials, 20 (1999) 2311-2321.
7. Ziats, N.P., Miller, K.M., Anderson, J.M., **In vitro and in vivo interactions of cells with biomaterials**. Biomaterials, 9 (1988) 5-13.
8. Anderson, J.M., Miller, K.M., **Biomaterial biocompatibility and the macrophage**. Biomaterials, 5 (1984) 5-10.
9. Anderson, J.M., Rodriguez, A., Chang, D.T., **Foreign body reaction to biomaterials**. Seminars in Immunology, 20 (2008) 86-100.
10. Anselme, K., **Osteoblast adhesion on biomaterials**. Biomaterials, 21 (2000) 667-681.
11. Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., Amouriq, Y., **Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration**. Dental Materials, 23 (2007) 844-854.
12. Rosales-Leal, J.I., Rodríguez-Valverde, M.A., Mazzaglia, G., Ramón-Torregrosa, P.J., Díaz-Rodríguez, L., García-Martínez, O., Vallecillo-Capilla, M., Ruiz, C., Cabrerizo-Vílchez, M.A., **Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 365 (2010) 222-229.
13. Elias, C.N., Oshida, Y., Lima, J.H.C., Muller, C.A., **Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1 (2008) 234-242.
14. Kasemo, B., Gold, J., **Implant surfaces and interface processes**. Advances in Dental Research, 13 (1999) 8-20.
15. Vallet, M., Munuera, L., **Biomateriales: aquí y ahora**. (2000), Madrid, Dykinson. p. 267.
16. Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., Rajamanickam, A., **Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review** Recent Patents on Corrosion Science, 2 (2010) 40-54

17. Hench, L.L., West, J.K., **Biological applications of bioactive glasses**. Life. Chem. Rep, 13 (1996) 187-241.
18. Black, J., Hastings, G., **Handbook of Biomaterial Properties**. (1998), London, Chapman & Hall. p. 589.
19. Williams, D., **Revisiting the definition of biocompatibility**. Med Device Technol, 14 (2003) 10-3.
20. Williams, D., **On the mechanisms of biocompatibility**. Biomaterials, 29 (2008) 2941-2953.
21. Palacio, M.L.B., Bharat, B., **Bioadhesion: a review of concepts and applications**. Phil. Trans. R. Soc. A, 370 (2012) 2321-2347.
22. Fumio, W., Atsuro, Y., Mamoru, O., Toshio, H., Hideomi, K., Motohiro, U., Takao, K., **Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application**. Composites Science and Technology, 64 (2004) 893-908.
23. Hallab, N.J., Jacobs, J.J., **Chapter II.5.6 - Orthopedic Applications**, in Biomaterials Science (Third Edition), B.D. Ratner, Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., Editors. 2013, Academic Press. p. 841-882.
24. Planell, J.A., **Bone repair biomaterials**. Woohed Publishing Limited., (2009) 154-193.
25. Santavirta, S., Gristina, A., Konttinen, Y.T., **Cemented versus cementless hip arthroplasty A review of prosthetic biocompatibility**. Acta Orthopaedica Scandinavica, 63 (1992)
26. Hallab, N.J., Jacobs, J.J., **6.608 - Implant Debris: Clinical Data and Relevance**, in Comprehensive Biomaterials, P. Ducheyne, Editor. 2011, Elsevier: Oxford. p. 97-107.
27. Ratner, B., **Notes on biocompatibility and testing** Biomater Sci., (2000) Sections 4.2, 5.2, 5.3.
28. Sun, Z.L., Wataha, J. C., Hanks, C. T., **Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation**. Journal of Biomedical Materials Research, 34 (1997) 29-37.
29. González-Maldonado, R., **Tratamientos heterodoxos en la enfermedad del Parkinson**. 84º ed. (2013). p. 96.
30. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K., **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**. Progress in Materials Science, 54 (2009) 397-425.
31. Puleo, D.A., Thomas, M.V., **Implant surfaces**. Dent Clin North Am, 50 (2006) 323-38, v.
32. Córdoba Román, L.C., **Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente**, in Facultad de Minas 2009, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 85.
33. Jayaraman, M., Meyer, U., Bühner, M., Joos, U., Wiesmann, H.-P., **Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro**. Biomaterials, 25 (2004) 625-631.
34. Pacha-Olivenza, M.A., Gallardo-Moreno, A. M., Méndez-Vilas, A., Bruque, J. M., González-Carrasco, J. L., González-Martín, M. L., **Effect of UV irradiation on the**

- surface Gibbs energy of Ti6Al4V and thermally oxidized Ti6Al4V.** Journal of Colloid and Interface Science, 320 (2008) 117-124.
35. Saldaña, L., **Estudio in vitro de la biocompatibilidad de modificaciones superficiales de la aleación Ti6Al4V** in Departamento de Bioquímica. 2005, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 105.
 36. Kad, B.K., Schoenfeld, S.E., Burkins, M.S., **Through thickness dynamic impact response in textured Ti-6Al-4V plates.** Materials Science and Engineering: A, 322 (2002) 241-251.
 37. Knapp, J.K., Taylor, T.A., **Waterjet roughened surface analysis and bond strength.** Surface and Coatings Technology, 86-87, Part 1 (1996) 22-27.
 38. Anselme, K., Ponche, A., Bigerelle, M., **Relative influence of surface topography and surface chemistry on cell response to bone implant materials. Part 2: biological aspects.** Proc Inst Mech Eng H, 224 (2010) 1487-507.
 39. Albrektsson, T., Johansson, C., **Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration.** Eur Spine J, 10 (2001) 96-101.
 40. Saldaña, L., Barranco, V., González-Carrasco, J.L., Rodríguez, M., Munuera, L., Vilaboa, N., **Thermal oxidation enhances early interactions between human osteoblasts and alumina blasted Ti6Al4V alloy.** J Biomed Mater Res A, 81 (2007) 334-46.
 41. Lee, Y.M., Lee, E.J., Yee, S.T., Kim, B.I., Choe, E.S., Cho, H., **In vivo and in vitro response to electrochemically anodized Ti-6Al-4V alloy.** J Mater Sci Mater Med. E, 19 (2008) 1851-9.
 42. Yao, Z.Q., Ivanisenko, Y., Diemant, T., Caron, A., Chuvilin, A., Jiang, J.Z., Valiev, R.Z., Qi, M., Fecht, H.J., **Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation.** Acta Biomaterialia, 6 (2010) 2816-2825.
 43. Yang, C.H., Wang, Y.T., Tsai, W.F., Ai, C.F., Lin, M.C., Huang, H.H., **Effect of oxygen plasma immersion ion implantation treatment on corrosion resistance and cell adhesion of titanium surface.** Clin Oral Implants Res, 22 (2011) 1426-32.
 44. Ortiz, A.L., Tian, J.W., Villegas, J.C., Shaw, L.L., Liaw, P.K., **Interrogation of the microstructure and residual stress of a nickel-base alloy subjected to surface severe plastic deformation.** Acta Materialia, 56 (2008) 413-426.
 45. Barriuso, S., Lieblisch, M., Multigner, M., Etxeberria, I., Alberdi, A., González-Carrasco, J. L., **Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless waterjet peening: Characterization and viability.** Wear, 270 (2011) 634-639.
 46. Wang, Z.B., Tao, N.R., Li, S., Wang, W., Liu, G., Lu, J., Lu, K., **Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel.** Materials Science and Engineering: A, 352 (2003) 144-149.
 47. Villegas, J.C., Shaw, L.L., Dai, K., Yuan, W., Tian, J., Liaw, P.K., Klarstrom, D.L., **Enhanced fatigue resistance of a nickel-based hastelloy induced by a surface nanocrystallization and hardening process.** Philosophical Magazine Letters, 85 (2005) 427-38.

48. Tian, J.W., Dai, K., Villegas, J.C., Shaw, L., Liaw, P.K., Klarstrom, D.L., Ortiz, A.L., **Tensile properties of a nickel-base alloy subjected to surface severe plastic deformation.** Materials Science and Engineering: A, 493 (2008) 176-183.
49. Metal Improvement Company, I., **Shot peening Aplicaciones.** 8ª ed. p. 55.
50. Multigner, M., Ferreira-Barragáns, S., Frutos, E., Jaafar, M., Ibáñez, J., Marín, P., Pérez-Prado, M. T., González-Doncel, G., Asenjo, A., González-Carrasco, J. L., **Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties.** Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1830-1837.
51. Leinenbach, C., Eifler, D., **Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface modified titanium alloys in simulated physiological media.** Biomaterials 27 (2006) 1200-1208.
52. Multigner, M., Fernández-Castrillo, P., Ferreira-Barragans, S. Gonzalez-Doncel, G., Gonzalez-Carrasco, Y. J. L., **Influence of sandblasting of Ti6Al4V alloy on the subsurface hardness and residual stresses state.** Revista de Metalurgia, 45 (2009) 52-57.
53. Wagner, L., **Mechanical surface treatments on titanium, aluminium and magnesium alloys.** Materials Science and Engineering A, 263 (1999) 210-216.
54. Multigner, M., Frutos, E., González-Carrasco, J. L., Jiménez, J. A., Marín, P., Ibáñez, J., **Influence of the sandblasting on the subsurface microstructure of 316LVM stainless steel: Implications on the magnetic and mechanical properties.** Materials Science and Engineering: C, 29 (2009) 1357-1360.
55. Baleani, M., Viceconti, M., Toni, A., **The effect of sandblasting treatment on endurance properties of titanium alloy hip prostheses.** Artif. Organs, 24 (2000) 296-299.
56. Gil, F.J., Planell, J.A., Padrós, A., Aparicio, C., **The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behavior of titanium for dental implant applications.** Dent.Mater, 23 (2007) 486-491.
57. Soyama, H., Lusaka, T., Saka, M., **Peening by the use of cavitation impacts for the improvement of fatigue strength.** Mater. Sci. Lett, 20 (2001) 1263-1265.
58. Multigner, M., Frutos, E., Mera, C. L., Chao, J., González-Carrasco, J. L., **Interrogations on the sub-surface strain hardening of grit blasted Ti-6Al-4V alloy.** Surface and Coatings Technology, 203 (2009) 2036-2040.
59. VanKuiken, L.L., Byrnes, L.E., Kramer, M.S., **High Pressure Water Jet Method of Blasting Low Density Metallic Surfaces.** 5,380,564 (1995), USA.
60. Taylor, T.A., **Surface roughening of metallic substrates by high pressure pure waterjet.** Surface and Coatings Technology, 76-77, Part 1 (1995) 95-100.
61. Rajesh, N., Veeraraghavan, S., Babu, N.R., **A novel approach for modelling of water jet peening.** International Journal of Machine Tools & Manufacture, 44 (2004) 855-863.
62. Tönshoff, H.K., Kroos, F., Marzenell, C., **High-Pressure Water Peening-a New Mechanical Surface-Strengthening Process.** CIRP Annals - Manufacturing Technology, 46 (1997) 113-116.

63. Arola, D.D., McCain, M.L., **Abrasive waterjet peening: A new method of surface preparation for metal orthopedic implants.** Journal of Biomedical Materials Research, 53 (2000) 536-546.
64. Arola, D., McCain, M.L., Kunaporn, S., Ramulu, M., **Waterjet and abrasive waterjet surface treatment of titanium: a comparison of surface texture and residual stress.** Wear, 249 (2002) 943-950.
65. Arola, D., Alade, A.E., Weber, W., **Improving fatigue strength of metals using abrasive waterjet peening.** Machining Science and Technology, 10 (2006) 197-218.
66. Evans, A.D., Bruno, G., King, A., Withers, P.J., Pirling, T. , **Laser Shock Peening for aerospace Ti-6Al-4V alloy: a residual stress study.** ILL and University of Manchester. www.ILL.eu, (2003)
67. Ochi, Y., Matsumura, T., Ikarashi, T., Masaki K., Kakiuchi, T., Sano, Y., Adachi, T., **Effects of laser peening treatment without protective coating on axial fatigue property of aluminum alloy.** Procedia Engineering, 2 (2010) 491-498.
68. Masaki, K., Ochi, Y., Matsumura, T., Ikarashi, T., Sano, Y. , **Effects of laser peening treatment on high cycle fatigue and crack propagation behaviors in austenitic stainless steel.** Journal of Power and Energy Systems, 4 (2010) 94-104.
69. Kalainathan, S., Sathyajith, S., Swaroop, S., **Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel.** Optics and Lasers in Engineering, 50 (2012) 1740-1745.
70. Peyre, P., Carboni, C., Forget, P., Beranger, G., Lemaitre, C., Stuart, D., **Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel.** Journal of Materials Science, 42 (2007) 6866-6877.
71. Montross, C.S., Wei, T. Ye, L., Clark, G., Mai, Yiu-W., **Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review.** International Journal of Fatigue, 24 (2002) 1021-1036.
72. Otsubo, F., Kishitake, K., Akiyama, T., Terasaki, T., **Characterization of blasted austenitic stainless steel and its corrosion resistance.** Journal of Thermal Spray Technology, 12 (2003) 555-559.
73. Galván, J.C., Saldaña, L., Multigner, M., Calzado-Martín, A., Larrea, M., Serra, C., Vilaboa, N., González-Carrasco, J. L., **Grit blasting of medical stainless steel: Implications on its corrosion behavior, ion release and biocompatibility.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23 (2012) 657-666.
74. Benxin, W., Tugrul, O., **Micro-Manufacturing: Design and Manufacturing of Micro-Products. Chapter 6. Micro-laser processing.** First ed. (2011), New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. p. 37.
75. Khosroshahi, M.E., Mahmoodi, M., Tavakoli, J., **Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications.** Applied Surface Science, 253 (2007) 8772-8781.
76. Gil Sevillano, J., van Houtte, P., Aernoudt, E., **Large strain work hardening and textures.** Progress in Materials Science, 25 (1980) 69-134.

77. Rubio-González, C., Felix-Martinez, C., Gomez-Rosas, G., Ocaña, J.L., Morales, M., Porro, J.A., **Effect of laser shock processing on fatigue crack growth of duplex stainless steel**. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 914-919.
78. Rodríguez Pérez, J., **Análisis y desarrollo de metodologías para la obtención de propiedades mecánicas de materiales a altas velocidades de deformación y a alta temperatura**, in Departamento de Ciencia de Materiales. 1993, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 214.
79. Hinojosa, M., Reyes, M.E., **La rugosidad de las superficies: Topometría**. *Ingenierías*, 4 (2001) 27-33.
80. Wennerberg, A., Albrektsson, T., Andersson, B., **Bone tissue response to commercially pure titanium implants blasted with fine and coarse particles of aluminum oxide**. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 11 (1996) 38-45.
81. Goldberg, V.M., Stevenson, S., Feighan, J., Davy, D., **Biology of grit-blasted titanium alloy implants**. *Clin Orthop Relat Res.*, 319 (1995) 122-129.
82. Aparicio, C., Gil, F.J., Thams, U., Muñoz, F., Padrós A., Planell, J.A., **Osseointegration of grit-blasted and bioactive titanium implants: Histomorphometry in minipigs**. *Key Eng Mater.*, (2004) 254-256: 737-740.
83. Buser, D., **Titanium for dental applications (II): Implant with roughened surfaces**. In: Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P., editors. *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. Berlin: Springer-Verlag, (2001) 875-885.
84. Jiang, X.P., Wang, X.Y., Li, J.X., Li, D.Y., Man, C.S., Shepard, M.J., Zhai, T., **Enhancement of fatigue and corrosion properties of pureTi by sandblasting**. *Mater. Sci. Eng., A*, 429 (2006) 30-35.
85. Aparicio, C., Gil, F. J., Fonseca, C., Barbosa, M., Planell, J. A., **Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications**. *Biomaterials*, 24 (2003) 263-273.
86. Kurtz, S., Lau, E., Ong, K., Zhao, K., Kelly, M., Bozic, K., **Future Young Patient Demand for Primary and Revision Joint Replacement: National Projections from 2010 to 2030**. *Clinical Orthopaedics & Related Research Issue*, 467 (2009) 2606.
87. Wennerberg, A., **On surface roughness, implant incorporation**. Department of Biomaterials/Handicap Research, Göteborg University, Göteborg, (1996)
88. Gaggli, A., Schultes, G., Müller, W. D., Kärcher, H., **Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces—a comparative study**. *Biomaterials*, 21 (2000) 1067-1073.
89. Fadón Salazar, F., Cerón Hoyos, J.E., **Ingeniería Gráfica. Capítulo 3.1: Tipos de Superficie**. (2010), Cantabria, Departamento de Ingeniería Geográfica y Técnicas de Expresión Gráfica. Universidad de Cantabria. p. 10.
90. **ISO 4287:1999: Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos definiciones y parámetros del estado superficial**.
91. Hansen, N., **Cold deformation microstructures**. *Materials Science and Technology*, 6 (1990) 1039-1047.

92. Callister, W.D., **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Seventh ed. (2007) John Wiley & Sons. p. 975.
93. Humphreys, F.J., Hatherly, M., **Recrystallization and related annealing phenomena**. Second ed. (2004), Oxford, Elsevier Ltd. p. 574.
94. Ravi Kumar, B., Sharma, S., Mahato, B., **Formation of ultrafine grained microstructure in the austenitic stainless steel and its impact on tensile properties**. Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 2209-2216.
95. Zolotarevski, V., **Pruebas mecánicas y propiedades de los materiales**. (1976), Moscú, Mir Moscú. p. 319.
96. **Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales**. Universidad Politécnica de Valencia; Available from: http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm04/pfcm4_3_11.html.
97. Da-zhao, L., Ying-hui, W., Chun-yue, L., Li-feng, H., Dong-feng, L., Xian-zhe, J., **Effects of High Strain Rate on Properties and Microstructure Evolution of TWIP Steel Subjected to Impact Loading**. Journal of Iron and Steel Research, International, 17 (2010) 67-73.
98. Rong-gang, X., Ren-yu, F., Yu, S., Qian, L., Xi-cheng, W., Lin, L., **Tensile Properties of TWIP Steel at High Strain Rate**. Journal of Iron and Steel Research, International, 16 (2009) 81-21.
99. Parker, E.R., Zackay, V. F., **Enhancement of fracture toughness in high strength steel by microstructural control**. Engineering Fracture Mechanics, 5 (1973) 147-165.
100. Ozgowicz, W., Kalinowska-Ozgowicz, E., Kurc, A., **Influence of plastic deformation on structure and mechanical properties of stainless steel type X5CrNi18-10**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 32 (2008) 37-40.
101. Chunchun, X., Gang, H. , **Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel**. Anti - Corrosion Methods and Materials, 51 (2004) 381-388.
102. Solomon, N., Solomon, I., **Deformation induced martensite in AISI 316 stainless steel**. Revista de Metalurgia, 46 (2010) 121-128.
103. Ozgowicz, W., Kurc, A., Kciuk, M., **Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of x5CrNi18-8 stainless steel**. Archives of Materials Science and Engineering, 43 (2010) 42-53.
104. Hedström, P., Lienert, U., Almer, J., Odén, M., **Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel**. Scripta Materialia, 56 (2007) 213-216.
105. Tavares, S.S.M., Fruchart, D., Miraglia, S., **A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel**. Journal of Alloys and Compounds, 307 (2000) 311-317.
106. Tavares, S.S.M., Lafuente, A., Miraglia, S., Fruchart, D., **X-ray diffraction and magnetic analysis of deformation induced martensites in a Fe-17Mn-1.9Al-0.1C steel**. Journal of Materials Science, 37 (2002) 1645-1648.

107. Lee, S.J., Park, Y.M., Lee, Y.K., **Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy**. Materials Science and Engineering: A, 515 (2009) 32-37.
108. Tomimura, K., Takaki, S., Tokunaga, Y., **Reversion Mechanism from Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steels**. ISIJ International, 31 (1991) 1431-1437.
109. Majorell, A., Srivatsa, S., Picu, R.C., **Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures—Part I: Experimental results**. Materials Science and Engineering: A, 326 (2002) 297-305.
110. Babu, B., Lindgren, L.-E., **Dislocation density based model for plastic deformation and globularization of Ti-6Al-4V**. International Journal of Plasticity, 50 (2013) 94-108.
111. Tiley, J.S., **Modeling of microstructure property relationships in Ti-6Al-4 V**. Tesis Doctoral. Ohio State University, (2002)
112. Salem, A.A., Semiatin, S.L., **Anisotropy of the hot plastic deformation of Ti-6Al-4V single-colony samples**. Materials Science and Engineering: A, 508 (2009) 114-120.
113. Roy, S., Suwas, S., **Deformation mechanisms during superplastic testing of Ti-6Al-4V-0.1B alloy**. Materials Science and Engineering: A, 574 (2013) 205-217.
114. Hansen, N., Mehl, R., Medalist, A., **New discoveries in deformed metals**. Metallurgical and Materials Transactions A, 32 (2001) 2917-2935.
115. Courtney, T.H., **Mechanical Behavior of Materials**. Second ed. (2000), Boston, USA, McGraw-Hill. p. 733.
116. Hall, E.O., **The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results**. Proc. P. Soc. B., (1951) 64: 747.
117. Petch, N.J., **The cleavage strength of polycrystals**. J. Iron and Steel Inst., 174 (1953) 25-28.
118. **Cursos de la Univesidad Autónoma de Madrid**. <http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica4/fases%20del%20acero.htm>,
119. Hellier, C., **Handbook of nondestructive evaluation**. (2003) Mc Graw-Hill. p.
120. Broom, T., Ham, R.K., **The effects of lattice defects on some physical properties of metals**. Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, 83 (1958) 41-78.
121. Chalmers, B., Quarrell, A.G., **The Physical Examination of Metals**. Second ed. (1960), London, Edward Arnold. p. 917.
122. Polák, J., **Change of absolute thermoelectric power of gold and platinum due to lattice defects**. Czechoslovakij fiziceskij journal B, 14 (1964) 176-188.
123. Pelletier, J.M., Vigier, G., Merlin, J., Merle, P., Fouquet, F., Borrelly, R., **Precipitation effects on thermopower in Al-Cu alloys**. Acta Metallurgica, 32 (1984) 1069-1078.
124. Pelletier, J.M., Vigier, G., Borrelly, R., **Residual resistivity and thermopower versus short range order in Cu-Zn alloys**. Scripta Metallurgica, 16 (1982) 1343-1346.

125. Pelletier, J.M., Merlin, J., Borrelly, R., **Etude de l'evolution des solutions solides Al-Zn par mesures de pouvoir thermoélectrique**. Materials Science and Engineering, 33 (1978) 95-100.
126. Pelletier, J.M., Borrelly, R., Gobin, P.F., **Influence de la précipitation sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-cobalt**. Scripta Metallurgica, 11 (1977) 553-556.
127. Pelletier, J.M., Borrelly, R., **Temperature and concentration dependences of thermoelectric power at high temperatures in some aluminium alloys**. Materials Science and Engineering, 55 (1982) 191-202.
128. Borrelly, R., Pelletier, J.M., Gobin, P.F., **Etude de la cinetique de precipitation dans l'alliage cuivre-fer par mesure du pouvoir thermoelectrique**. Acta Metallurgica, 26 (1978) 1863-1875.
129. Borrelly, R., Merlin, J., Pelletier, J.M., Vigier, G., **Application des mesures de pouvoir thermoélectrique à la caractérisation métallurgique des alliages de titane**. Journal of the Less Common Metals, 69 (1980) 49-61.
130. Ferrer, J.P., De Cock, T., Capdevila, C., García Caballero, F., García de Andrés, C., **Comparison of the annealing behaviour between cold and warm rolled ELC steels by thermoelectric power measurements**. Acta Materialia, 55 (2007) 2075-2083.
131. Perez, M., Massardier, V., Kleber, X., **Thermoelectric power applied to metallurgy: Principle and recent applications**. International Journal of Materials Research, 100 (2009) 1461-1465.
132. Capdevila, C., Miller, M. K., Russell, K. F., **Aluminum partitioning during phase separation in Fe-20%Cr-6%Al ODS alloy**. Journal of Materials Science, 43 (2008) 3889-3893.
133. Carreon, H., Nagy, P. B., Blodgett, M. P., **Thermoelectric nondestructive evaluation of residual stress in shot-peened metals**. Research in Nondestructive Evaluation, 14 (2002) 59-80.
134. Nagy, P.B., **Non-destructive methods for materials' state awareness monitoring**. Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, 52 (2010) 61-71.
135. Carreon, H.L., B. Faïdi, W. I., Nayfeh, A. H., Nagy, P. B., **On the role of material property gradients in noncontacting thermoelectric NDE**. NDT & E International, 36 (2003) 339-348.
136. Kropschot, R.H., Blatt, F.J., **Thermoelectric power of cold-rolled pure copper**. Physical Review, 116 (1959) 617-620.
137. Blatt, F.J., Schroeder, P.A., Foiles, C.L., Greig, D., **Thermoelectric Power of Metals**. Springer, (1976) 217-225.
138. Diederik Jan Van Ooijen, **The thermoelectric power of copper, silver and gold after coldworking**, in Department of General Sciences. 1957 Delft University: Delft, Netherlands. p. 126.
139. Belashchenko, K.D., Livanov, D.V., **Phonon effects in the thermoelectric power of impure metals**. J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 7553-7566.
140. Kittel, C., **Introducción a la física del estado sólido**. 3ª ed. (1997), New York, USA, Reverté, S.A. p. 782.

141. Rodríguez, H., Jiménez, L.C., **Unidad para supervisión y control de medición de efecto Hall con Labview**. Universitas Scientiarum, 13 (2008) 188-197.
142. Huebener, R.P., **Electrical Resistivity and Thermoelectric Power of Lattice Defects in Metals**. Physical Review, 138 (1965) A803-A805.
143. Thakoor, A.P., Bhatnagar, A., Chopra, K.L., **The dependence of the thermoelectric power of copper films on structural defects**. Thin Solid Films, 36 (1976) 51-54.
144. Druyvesteyn, M.J., Blok van Laer, K.J., **Thermoelectric Power of Cold-worked Copper at Low Temperature**. Nature, 173 (1954) 591.
145. Powell, R.L., Roder, H.M., Hall, W.J., **Low-Temperature Transport Properties of Copper and Its Dilute Alloys: Pure Copper, Annealed and Cold-Drawn**. Physical Review, 115 (1959) 314
146. Pearson, W.B., **Interpretation of Relative Thermoelectric Phenomena at Low Temperatures with Special Consideration of the Effects of Cold-Work on Copper**. Physical Review, 119 (1960) 549.
147. Druyvesteyn, M.J., Mensen, H., **Thermoelectric power of cold-worked silver and gold wires at low temperatures**. Applied Scientific Research, Section B, 4 (1955) 388-392.
148. Caballero, F.G., Capdevila, C., Alvarez, L.F., García de Andrés, C., **Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel**. Scripta Materialia, 50 (2004) 1061-1066.
149. Guetaz, V., Massardier, V., Merlin, J., Ravaine, D., Soler, M., **Determination of aluminium nitride or free nitrogen in low carbon steel**. Steel Research, 72 (2001) 245-249.
150. Jácome, C.E., Flórez, J.M., Gordillo, G., **Study of electrical transport properties in polycrystalline CdTe thin films**. Thin Solid Films, 396 (2001) 257-263.
151. Muñoz-Morris, M.A., Valdés León, K., Caballero, F. G., Morris, D. G., **A study of changes taking place in Cu-Cr-Zr alloy during severe plastic deformation and annealing as evaluated by thermoelectric power measurements**. Scripta Materialia, 67 (2012) 806-809.
152. Capdevila, C., De Cock, T., Caballero, F. G., San Martín, D., De Andrés, C. G., **Application of thermoelectric power measurements to the study of cold rolled austenitic stainless steels**. Journal of Materials Science, 44 (2009) 4499-4502.
153. Hu, J., Nagy, P.B., **On the role of interface imperfections in thermoelectric nondestructive materials characterization**. Applied Physics Letters, 73 (1998) 467-469.
154. Carreon, H., **Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V**. NDT & E International, 39 (2006) 433-440.
155. Carreon, H., Medina, A., **Nondestructive characterization of the level of plastic deformation by thermoelectric power measurements in cold-rolled Ti-6Al-4V samples**. Nondestructive Testing and Evaluation, 22 (2007) 299-311.
156. Carreon, H., Medina, A., Ruiz, A., **Characterization of the Level of Plastic Deformation in Cold-Rolled Ti-6Al-4V Samples by Thermoelectric Power Measurements**. Review of progress in quantitative nondestructive evaluation: Proceedings of the 35th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation. AIP Conference Proceedings, 1096 (2009) 1418-1425

157. Maslov, K., Kinra, V.K., **Noncontact Thermoelectric NDT for Alloy Microstructural Analysis**. Materials Evaluation, 59 (2001) 1081-1084.
158. Juzeliunas, E., Ma, Y.P., Wikswo, J.P., **Magnetometric corrosion sensing under hydrodynamic conditions**. Journal of Solid State Electrochemistry, 10 (2006) 700-707.
159. Carreon, H., **Fretting damage assessment in Ti-6Al-4V by magnetic sensing**. Wear, 265 (2008) 255-260.
160. Jackson, J.D., **Classical Electrodynamics**. (1962, 1975, 1998), New York, London, Sydney, John Wiley & Sons. p. 641.
161. López Cuéllar, E., Morin, M., Reyes Melo, E., Ortiz Méndez, U., Guajardo Martínez, H., Yerena Cortéz, J., **In situ strained Inconel 718 superalloy studied by thermoelectric power technique**. Journal of Alloys and Compounds, 467 (2009) 572-577.
162. Carreon, H., **Detection of surface imperfections in metals by a noncontacting thermoelectric method**, in Department of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics of the College of Engineering. 2002, Universidad Michoacana: Michoacana. p. 172.
163. Vreeburg, K.J., k, d.G., von Blomberg, M., Scheper, R.J., **Induction of immunological tolerance by oral administration of nickel of chromium**. J Dent Res, 63 (1984) 124-128.
164. Wilson, A.G., Gould, D.J., **Nickel dermatitis from a dental prosthesis without buccal involvement**. Contact Dermatitis, 21 (1989) 53.
165. Gil, L., Arenas, F., Domínguez, E., Belmonte, D., **Análisis de la falla de placas de compresión utilizadas en cirugía Ortopédica y Traumatológica**. Primer Congreso de Estudiantes de Ingeniería. Corrosión. Memorias, (1998) 42-50.
166. Thyssen, J.P., Johansen, J.D., Carlsen, B.C., Menné, T., **Prevalence of nickel and cobalt allergy among female patients with dermatitis before and after Danish government regulation: A 23-year retrospective study**. Journal of the American Academy of Dermatology, 61 (2009) 799-805.
167. Angle, C.R., **Organ-specific therapeutic interventio, metal toxicology**. Academic Press, (1995) 71-110.
168. Matasa, C.G., **Materiales usados por los ortodoncistas. Aceros**. Journal of orthopedics, orthodontics and pediatric, 27 (1996)
169. Basker, R.M., **Nickel sensitivity Some dental implications**. Brit Dent J, 151 (1981) 414-415.
170. Foussereau, J., Laugler, P., **Allergic eczemas from metallic foreign bodies**. Trans St Johns. Hosp Dermatol Soc., 52 (1966) 220-225.
171. Laing, P.G., Ferguson, A.B., Hodge, E.S., **Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants**. Journal of Biomedical Materials Research, 1 (1967) 135-149.
172. Jacobs, J.J., Skipor, A.K., Patterson, L.M., Hallab, N.J., Paprosky, W.G., Black, J., Galante, J.O., **Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty. A prospective, controlled, longitudinal study**. J. Bone Joint Surg. Am., 10 (1998) 1447-58.

173. Jacobs, J.J., Skipor, A.K., Black, J., Urban, R., Galante, J.O., **Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy.** J. Bone Joint Surg. Am., 73 (1991) 1475-1486.
174. Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U., **Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules.** Biomaterials, 25 (2004) 3837-3844.
175. Firling, C.E., Hill, T.A., Severson, A.R., **Aluminum toxicity perturbs long bone calcification in the embryonic chick.** Arch Toxicol., 73 (1999) 359-66.
176. Garruto, R.M., Brown, P., **Tau protein, aluminium, and Alzheimer's disease.** The Lancet, 343 (1994) 989.
177. Rodríguez-Mercado, J.J., Altamirano-Lozano, M. A., **Vanadio: Contaminación, metabolismo y genotoxicidad.** Rev. Int. Contam. Ambient, 22 (2006) 173-189.
178. Browne, M., Gregson, P.J., **Surface modification of titanium alloy implants.** Biomaterials, 15 (1994) 894-898.
179. Callen, B.W., Lowenberg, B. F., Lugowski, S., Sodhi, R. N. S., Davies, J. E., **Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release.** Journal of Biomedical Materials Research, 29 (1995) 279-290.
180. Lee, T.M., Chang, E., Yang, C. Y., **A comparison of the surface characteristics and ion release of Ti6Al4V and heat-treated Ti6Al4V.** Journal of Biomedical Materials Research, 50 (2000) 499-511.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 MATERIALES

En el presente trabajo se han investigado dos aleaciones ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas como implantes ortopédicos y dentales: el **acero inoxidable austenítico 316 LVM**, monofásico, cuya composición se presenta en la Tabla 2.1, y la aleación de titanio **Ti6Al4V ELI**, bifásica ($\alpha+\beta$), con microestructura “mill annealed”, cuya composición se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 Composición (% masa) del acero inoxidable austenítico 316 LVM (determinada en el laboratorio de análisis químico del CENIM y contrastada con el certificado de análisis proporcionado por el fabricante)

316 LVM	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
% masa	0,024	0,37	1,81	0,017	<0,01	16,86	14,59	2,59	Bal.

Tabla 2.2 Composición (% masa) del Ti6Al4V ELI (certificado de análisis proporcionado por el fabricante)

Ti6Al4V ELI	C	V	Al	O	N	Fe	H	Ti
% masa	0,04	4,15	6,08	0,12	0,01	0,19	0,01	Bal

Se han estudiado muestras de los dos materiales procedentes de un proceso de laminado en caliente con posterior recocido a 700°C/1h y enfriamiento al aire. Todos los materiales fueron suministrados por la empresa de fabricación de implantes SURGIVAL, Valencia, en forma de discos de 20 mm de diámetro y 2 mm de espesor, salvo un lote de Ti6Al4V que fue suministrado en forma rectangular de 8 x 25 mm² y 2 mm de espesor. Las muestras empleadas en los ensayos de fatiga rotativa y uniaxial fueron también suministradas y mecanizadas por SURGIVAL, a partir de barras cilíndricas y chapas planas respectivamente, sometidas al mismo proceso de laminado y recocido que las anteriores.

2.2 MÉTODOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

2.2.1 Granallado con partículas cerámicas y tratamientos térmicos

El procesado de granallado con partículas cerámicas, cuyas características se presentan en la Tabla 2.3, fue llevado a cabo por la empresa SURGIVAL con su equipo comercial, haciendo impactar sobre las superficies de los materiales un chorro de partículas mediante un flujo de aire con una presión de 350 kPa durante aproximadamente 1 minuto. Un primer juego de muestras, con acabado superficial de lija fina de 2400, en lo sucesivo SG-Zircona, fue procesado usando partículas de zircona, ZrO₂, integradas en microesferas de sílice de fase vítrea. El segundo juego, en lo sucesivo SG-Alúmina, fue tratado con partículas de alúmina angulares, Al₂O₃ (corindón blanco). La parte central de las probetas de fatiga rotativa y uniaxial fue procesada de la misma manera, protegiendo las cabezas con capuchones de plástico y cinta americana, respectivamente.

En la Fig. 2.1a se observa al operador realizando el granallado y la Fig. 2.1b muestra un detalle del frontal de la máquina, con los huecos por los que se introducen los materiales y la ventana que permite visualizar el procesado. En la Fig. 2.1c se muestra el proceso de granallado, en el que las partículas impactan en la superficie de un disco sujeto por el operador, que está protegido con guantes especiales. La distancia entre el inyector y la superficie objetivo fue de 15 cm, con el fin de obtener una alta velocidad de impacto de las partículas [1]. La Fig. 2.1d es un detalle de las partículas de granallado impactando en una superficie. Al ser un proceso no automatizado, es necesario girar las probetas para permitir que las partículas, que llegan con distintos ángulos, alcancen la totalidad de la muestra generando superficies homogéneas.

Tabla 2.3 Características de las partículas empleadas en el proceso de granallado

	Zircona	Alúmina
Composición (% masa)	73 - ZrO_2 20 - SiO_2 5 - Al_2O_3 2 - otros	99,8 - Al_2O_3 0,2 - otros
Tamaño de partícula (μm)	125 – 250	~ 1000
Dureza (HV)	500 – 800	2100
Densidad (kg/m^3)	5680	3960

Posteriormente al granallado, varios juegos de muestras (discos, muestras rectangulares y probetas de fatiga rotativa), fueron tratados térmicamente con el objeto de estudiar la evolución de la topografía, la microestructura y las tensiones residuales, así como el comportamiento mecánico y la liberación de iones al medio fisiológico.

El acero inoxidable 316 LVM fue sometido a 700°C durante 2 minutos y 1 hora, con posterior enfriamiento al aire, con el fin de revertir la fase α' -martensita que, como se verá más adelante, es inducida por deformación en el proceso de granallado. Esta fase es perjudicial para su aplicación en implantes ya que conduce a una peor resistencia mecánica y frente a la corrosión. Además, su comportamiento ferromagnético podría promover el movimiento o desprendimiento del implante granallado durante la realización de imágenes de resonancia magnética nuclear (RMN). El ensayo de liberación de iones solo se realizó en las muestras tratadas durante 2 minutos, para analizar el efecto de la reversión de la martensita y de los posibles óxidos formados en las superficies, en dicha liberación.

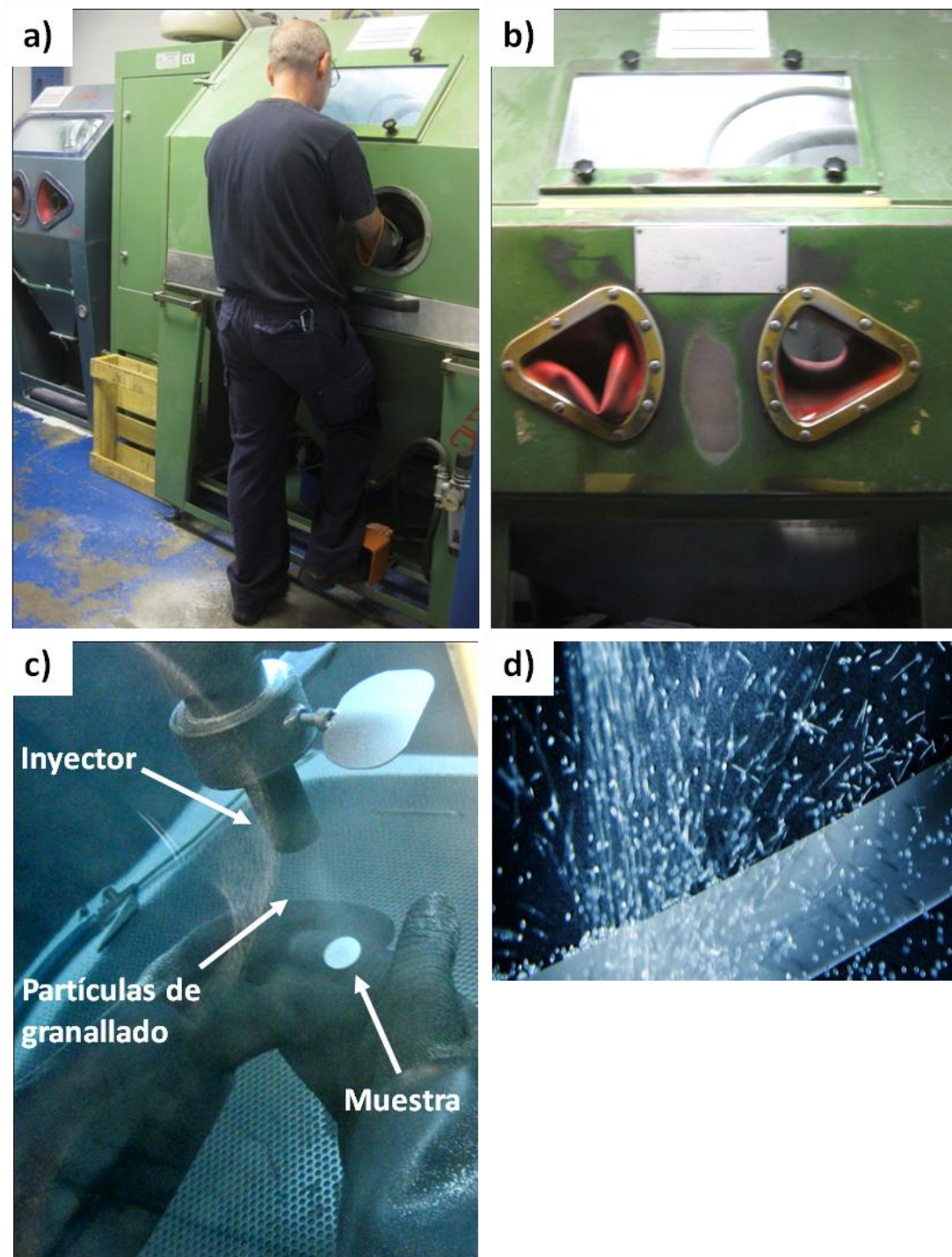


Fig. 2.1 (a) Operario de SURGIVAL granallando superficies metálicas. (b) Frontal del equipo de granallado. (c) Proceso de granallado. (d) Detalle de las partículas de granallado impactando en una superficie (imagen de GranallaTécnic).

La aleación de Ti6Al4V fue sometida a 595°C / 1h y 710°C / 2h, con posterior enfriamiento al aire, con el fin de inducir respectivamente la relajación parcial y total de las tensiones residuales [2] y, de este modo, estudiar la evolución de dichas tensiones, la topografía, la microestructura y el comportamiento mecánico. Otro juego de probetas se trató a 500°C / 1h, ya que es el tratamiento estándar de oxidación térmica [3], con el fin de analizar el comportamiento frente a la liberación de

iones al medio fisiológico simulado y evaluar el efecto de los óxidos formados en las superficies. Las probetas que se ensayaron a fatiga rotativa fueron las tratadas a 500°C / 1h y 710°C / 2h, para estudiar tanto el efecto de la composición superficial como el de la relajación de tensiones residuales.

2.2.2 Procesado con agua a alta presión

El tratamiento superficial empleando agua sin partículas abrasivas, fue llevado a cabo en TECNALIA, San Sebastián, con un equipo estándar Byjet2030L (Bystronic) que generalmente se usa para corte utilizando agua a presión con partículas abrasivas. Todos los parámetros de procesado (presión, velocidad de avance del chorro de agua, desplazamiento del cabezal donde se encuentra la boquilla por la que sale el chorro de agua, etc.), son controlados por ordenador mediante el Software ByVision. En la Fig. 2.2a se presenta una fotografía del equipo utilizado, y un detalle del programa empleado para introducir los parámetros de procesado. En la Fig. 2.2b se observa el procesado con chorro de agua sobre probetas de fatiga sujetas a la plataforma del tanque mediante un soporte diseñado y fabricado por TECNALIA. En el detalle se presenta la boquilla por la que sale el agua a presión y el soporte que sujeta las muestras.

En primer lugar se presuriza el agua a alta presión en una bomba que después llega al cabezal con presión, Fig. 2.3. En el cabezal el agua se encuentra con un orificio de diámetro interior pequeño (0,28 mm), que convierte la energía hidrostática del agua en energía cinética. Es decir, el agua a alta presión se convierte en un chorro muy fino a presión atmosférica con una velocidad muy alta. A este chorro se le suelen añadir las partículas de abrasivo en la cámara de mezclado, pero en el presente estudio no se han empleado abrasivos, para evitar la contaminación de las superficies, de modo que se deja libre la entrada de aire. Por la boquilla inferior sale el chorro de agua a alta velocidad que impacta contra el material.

En el presente estudio los discos de 316 LVM y Ti6Al4V, con acabado superficial de lija fina de 2400, se procesaron mediante agua a alta presión sin abrasivos, orientando la boquilla por la que sale el agua, de 0,8 mm de diámetro, perpendicularmente sobre las superficies con una distancia a estas de 2 mm. Las superficies se procesaron realizando trayectorias lineales con un paso lateral calculado a partir del solape deseado entre trayectorias adyacentes. El paso lateral se calcula como:

$$\text{Paso} = \text{diámetro de la boquilla} \times (1 - \text{solape}) \quad (2.1)$$

Los parámetros de procesado se escogieron de acuerdo con ensayos preliminares en los que se obtuvieron superficies rugosas. La rugosidad depende también de las características de cada material, por tanto, los parámetros de procesado se modificaron en función de este. En el caso del acero 316 LVM se mantuvo la presión constante a 360 MPa, variando la velocidad de avance del chorro de agua y el solape entre trayectorias consecutivas. En el caso del Ti6Al4V se varió tanto la velocidad como la presión y el solape.

Al no poseer el equipo un eje rotativo, no pudieron procesarse probetas de fatiga rotativa, pero sí probetas de fatiga uniaxial, con los mismos parámetros con los que se procesaron los discos. En

este caso se trataron únicamente los 10 mm centrados de las probetas. La trayectoria del chorro de agua se realizó en la dirección transversal.

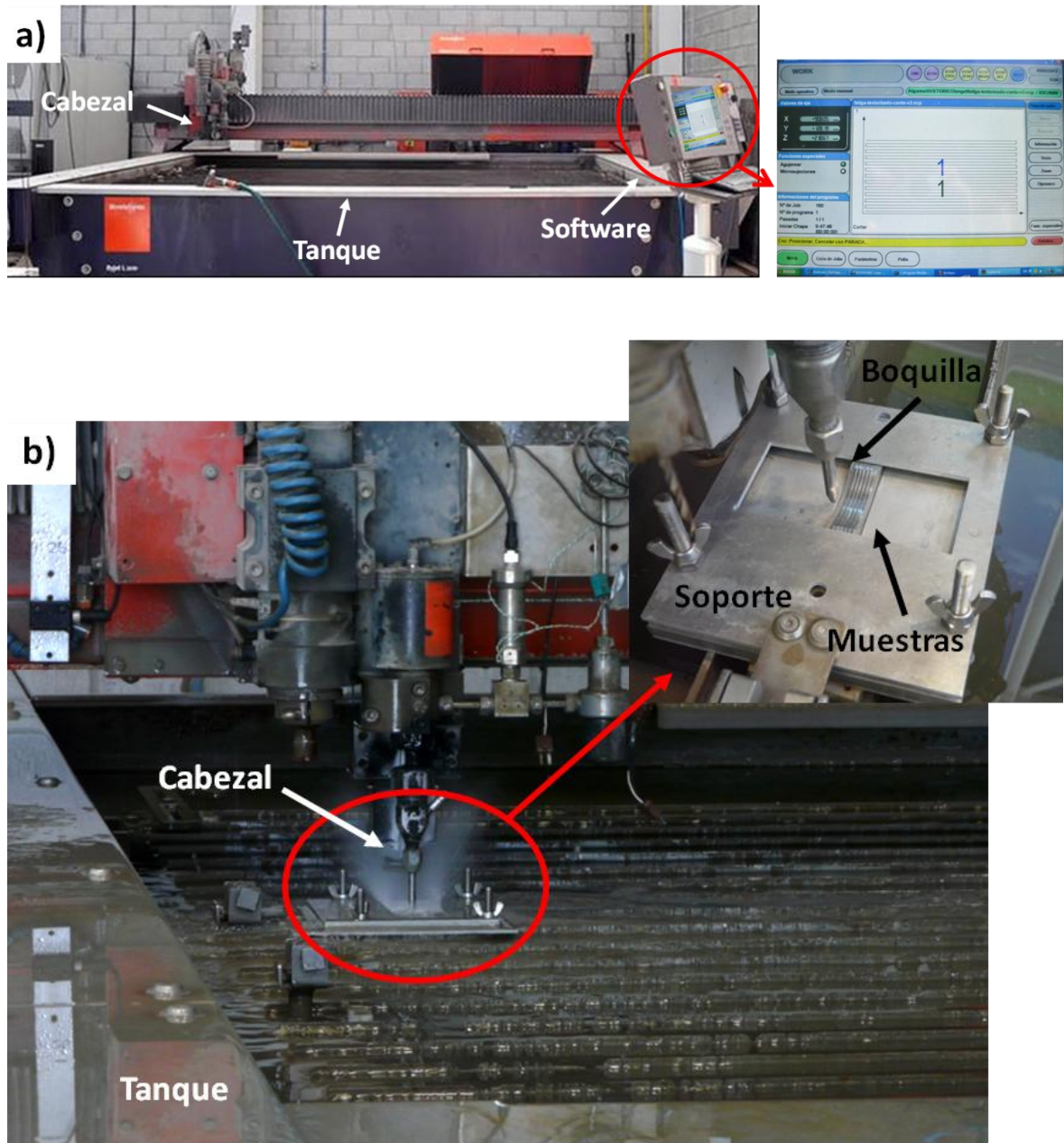


Fig. 2.2 (a) Equipo empleado para realizar los tratamientos con agua a alta presión y detalle del software con el que se introducen los parámetros de procesado. (b) Procesado de probetas de fatiga, detalle de la boquilla y soporte que sujeta las muestras.

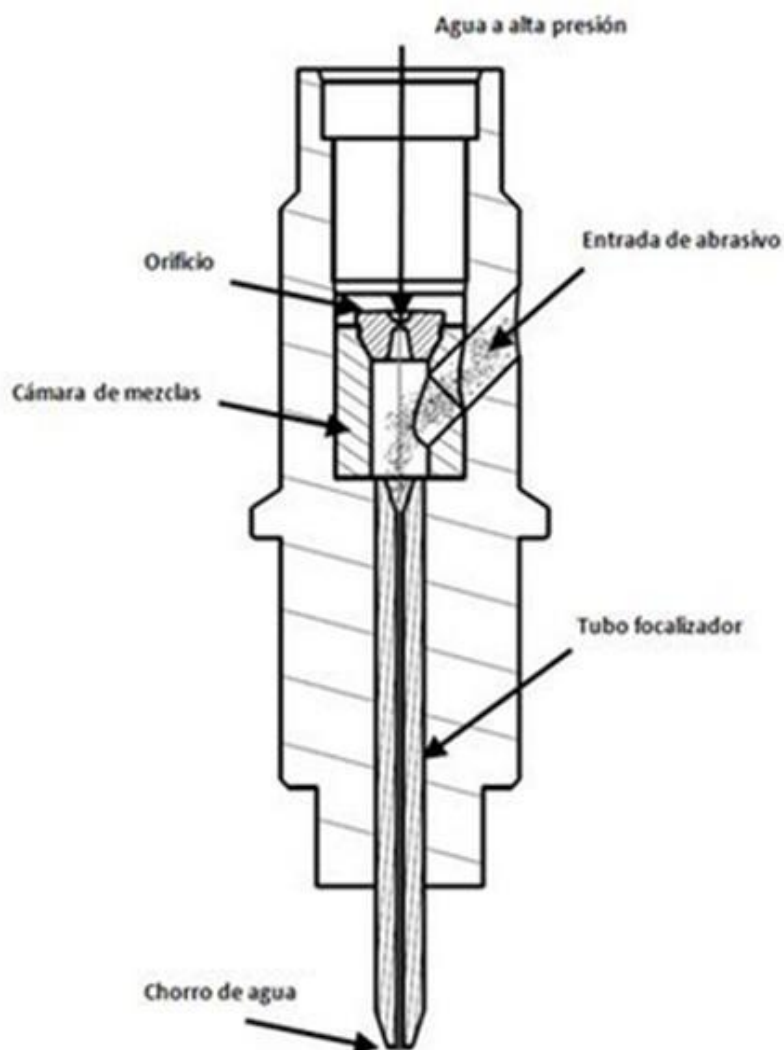


Fig. 2.3 Esquema del cabezal del equipo de agua a alta presión

2.2.3 Procesado mediante “laser peening”

Las superficies de las aleaciones 316 LVM y Ti6Al4V se procesaron mediante “laser peening” en el Centro Tecnológico AIMEN, Porriño. El equipo empleado fue un Spectra Physics Quanta Ray Pro, compuesto por un láser de estado sólido (Nd:YAG) pulsado que opera con luz infrarroja ($\lambda=1064$ nm) y luz verde ($\lambda=532$ nm) y trabaja con una energía por pulso de hasta 1,6 J, produciendo pulsos de 10 ns con una frecuencia de 30 Hz. Las muestras a procesar, con acabado superficial de lija fina de 2400, se colocaron en un soporte con un sistema de posicionamiento programable XYZ para generar la trayectoria de los pulsos del láser, con solapamiento, que se muestra en la Fig. 2.4a. En el caso de las probetas de fatiga rotativa se utilizó un eje rotativo y, de la misma manera que se hizo en las probetas de fatiga uniaxial para el procesado con agua, se procesaron los 10 mm centrados, es decir, ± 5 mm en el eje longitudinal (eje y) tomando como origen el eje transversal (eje x), como se muestra en la Fig. 2.4b. Las muestras fueron sumergidas en una cubeta con agua destilada, empleada como medio confinante para el plasma que se genera en el procesado, y se trataron con longitudes de onda de 1064 y 532 nm. El haz láser se hace incidir

sobre la muestra siguiendo un camino óptico, para lo cual nos ayudamos de espejos y lentes que permiten dirigir y focalizar el haz sobre la pieza a tratar. El diámetro del pulso del láser varía en función de la densidad de potencia y genera huellas en las superficies de entre 1,6 y 4,1 mm de diámetro. En la Fig. 2.5 se muestra el equipo de “laser peening”, donde se observa el impacto de la radiación láser sobre una superficie sumergida en agua y un esquema de la disposición del equipo.

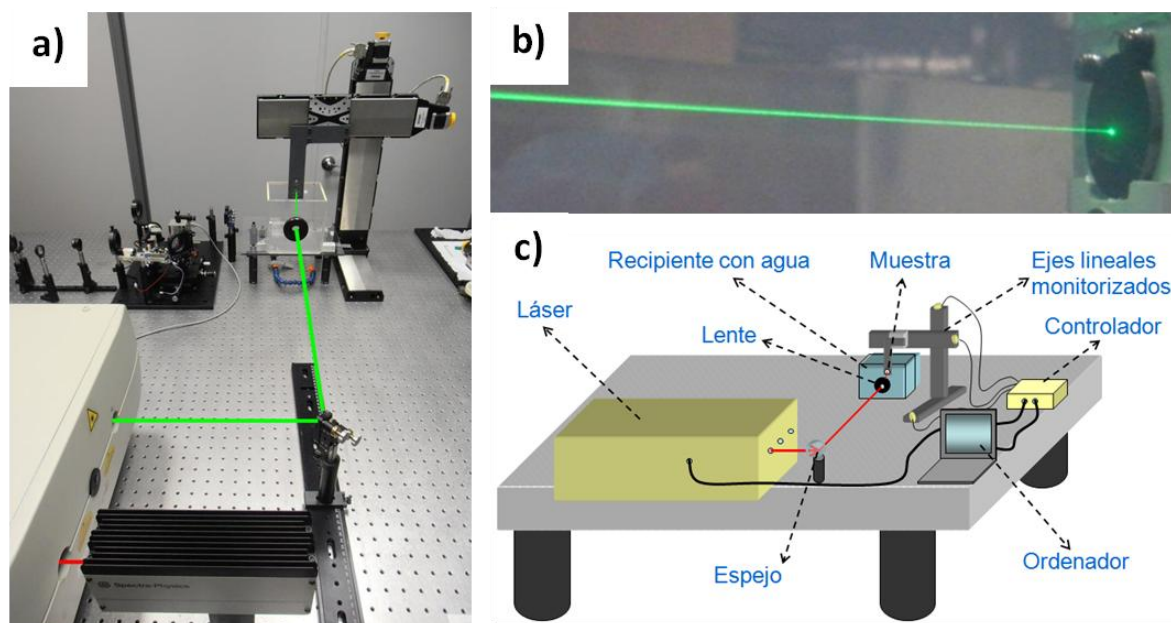
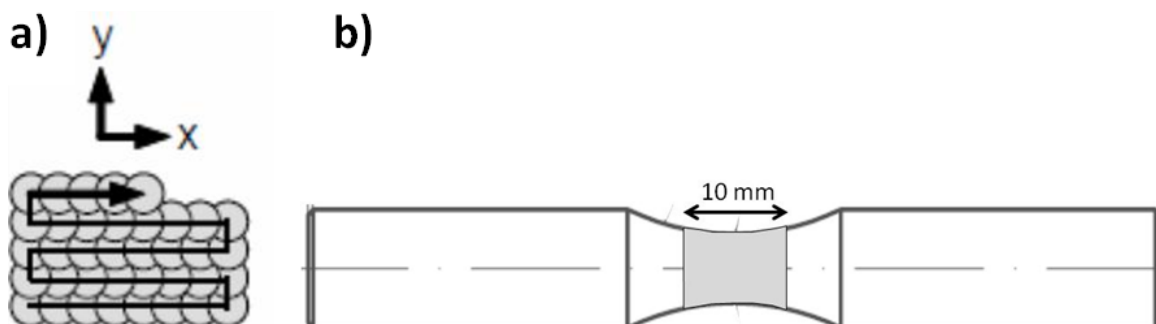


Fig. 2.5 (a) Equipo de “laser peening” Nd:YAG. (b) Incidencia del haz láser sobre una muestra (c) Esquema de la disposición del equipo.

2.3 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA, MICROESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA

La caracterización de la topografía de las superficies del 316 LVM y el Ti6Al4V se realizó empleando las técnicas de perfilometría mecánica y óptica confocal, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La caracterización microestructural de las secciones transversales se

realizó mediante MO y MEB y la caracterización magnética mediante microscopía de fuerza magnética (MFM) con el apoyo de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), y mediante la realización del ciclo de histéresis.

2.3.1 Preparación de las muestras

Las superficies de referencia (pulidas) se prepararon desbastando con sucesivos papeles abrasivos de carburo de silicio, seguido de pulido mecánico utilizando pasta de diamante de 9 μm , 3 μm y 1 μm , sucesivamente. El acabado final se realizó mediante un pulido/ataque con una mezcla de sílice coloidal y H_2O_2 al 10%.

Las superficies que serían procesadas mediante granallado, agua a alta presión y “laser peening” se desbastaron hasta lija fina de 2400 con sucesivos papeles abrasivos, para conseguir superficies homogéneas y reproducibles.

Para preservar las superficies durante el corte necesario para preparar las secciones transversales, las muestras fueron electrolíticamente recubiertas con una fina capa de cobre. A continuación se cortaron y se embutieron en baquelita para facilitar la preparación de las secciones transversales mediante desbaste y pulido hasta sílice coloidal.

2.3.2 Perfilometría

La rugosidad, R , de las superficies procesadas en el presente trabajo se midió con un perfilómetro mecánico de contacto, marca SurfTest 201, modelo Mitutoyo, con palpador de diamante de 5 μm de diámetro. Se realizaron 3 medidas sobre cada superficie a lo largo de una distancia de 4 mm, con una fuerza de 4 mN y una velocidad de avance de 0,5 mm/s. En el caso de las muestras granalladas las medidas se realizaron en direcciones escogidas al azar debido a la rugosidad aleatoria de las superficies tratadas. En las procesadas con agua y “laser peening” se realizaron en la dirección perpendicular a la trayectoria del chorro de agua y de los pulsos del láser para obtener los valores más representativos de los parámetros de rugosidad seleccionados.

Los parámetros con los que se cuantificó la rugosidad superficial fueron:

- R_a : Media aritmética de las desviaciones respecto a la línea media del perfil: Es la media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas $Z(x)$ comprendidas en una longitud de muestreo.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (2.2)$$

donde l es la longitud de muestreo

- R_z : Máxima altura del perfil: Suma de la máxima altura de pico Z_p y de la máxima profundidad de valle Z_v , comprendidas en una longitud de muestreo, Fig. 2.6.

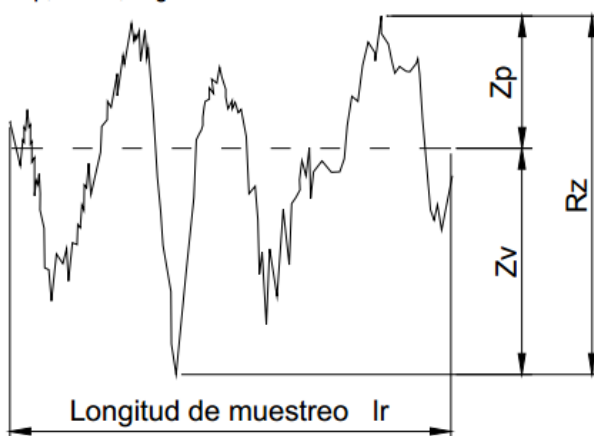


Fig. 2.6 Máxima altura del perfil (ejemplo de un perfil de rugosidad).

Como blanco, se midió la rugosidad en muestras de 316 LVM y Ti6Al4V desbastadas hasta lija fina de 2400 y en muestras pulidas hasta sílice coloidal.

Adicionalmente, en las probetas de fatiga uniaxial procesadas con agua se determinó la ondulación (W_a) con un microscopio óptico confocal, marca Leica, modelo DCM3D, en el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid. Se realizaron 3 medidas sobre cada superficie en la dirección perpendicular a la trayectoria del chorro de agua. Con fines comparativos también se midió la ondulación en muestras granalladas con partículas de alúmina y en muestras no procesadas.

2.3.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos que permite no solo revelar la forma alotrópica de una sustancia cristalina, sino también determinar detalles como la disposición de los diferentes átomos en la red, la cuantificación de las fases presentes, el grado de cristalinidad, la presencia de una orientación preferente en materiales masivos (textura), el tamaño de cristalito y el estado de distorsión de la red (macro y microtensiones). Como una red cristalina está formada por repeticiones periódicas de átomos o moléculas separados entre sí uno o varios angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$), constituye un medio excelente para producir difracción de rayos X al ser esta distancia del orden de la longitud de onda (λ) de los rayos X.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una serie de planos paralelos bajo un cierto ángulo θ , para que la interferencia sea constructiva los rayos reflejados por el cristal deben estar en fase, como se muestra en la Fig. 2.7. Esta condición sólo se puede satisfacer si la diferencia de camino recorrido es un múltiplo de la longitud de la onda incidente, es decir:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Esta relación se conoce como ley de Bragg. En general, cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ inciden sobre un cristal bajo un ángulo θ arbitrario no se satisface la ley de Bragg. Para

cumplir experimentalmente la expresión (2.3) es necesario variar continuamente el ángulo de incidencia θ del haz de rayos X o la longitud de onda λ .

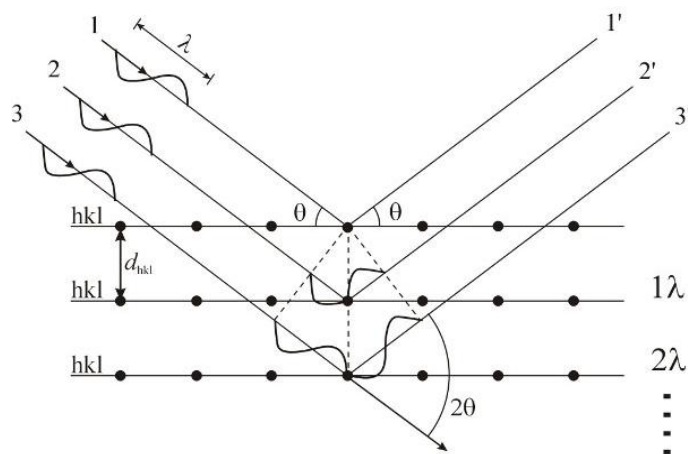


Fig. 2.7 Difracción de rayos X por una familia de planos hkl

Todas las medidas por difracción de rayos X del presente trabajo (los barridos θ - 2θ convencionales, las medidas bajo incidencia rasante y las medidas de tensiones residuales), se realizaron en el laboratorio de rayos X del CENIM, utilizando un difractómetro de rayos X convencional D8 Discover (Bruker AXS) dotado con un detector lineal Lynxeye, un puntero láser controlado por videocámara para asegurar la correcta colocación y altura de la muestra, $\frac{1}{4}$ de círculo de Euler, tubo de cobalto sometido a una corriente de 30 mA y una tensión de 40 KV, y espejo Göbel. Los espejos Göbel permiten obtener un haz de rayos X paralelos, a la vez que eliminan la radiación K_β sin sacrificar intensidad del haz, y en comparación con un difractómetro con filtros, permite reducir el fondo, lo que se traduce en una mejor relación pico/fondo y, por tanto, una mejor calidad de datos. En la Fig. 2.8 se presenta el esquema de un difractómetro provisto de un espejo Göbel.

Aunque la difracción de rayos X se ha utilizado ampliamente para la caracterización de materiales cristalinos, la aparición en los últimos años de dispositivos ópticos para obtener haces de rayos X intensos y colimados, ha permitido el desarrollo de la difracción de rayos X bajo incidencia rasante, DRXIR, para el estudio de superficies y capas delgadas, pudiéndose realizar la identificación de fases y la presencia de microdeformaciones, estudios de textura, etc., al eliminarse o minimizarse la contribución del sustrato. Esta técnica permite utilizar un difractómetro convencional para caracterizar superficies con solo adaptarle una rejilla Soller y un espejo Göbel. Como se muestra en la Fig. 2.9, en el dispositivo de incidencia rasante se fija el ángulo de incidencia de un haz paralelo de rayos X, mientras que se hace mover el detector a una velocidad de $2\theta^\circ/\text{paso}$.

Para determinar el espesor de la capa al cual el 90% de la radiación K_α del Co es difractada, $t_{0,9}$, se utilizó el programa informático AbsorbDX que comercializa Bruker AXS. Se encontró que bajo condiciones de incidencia rasante, $t_{0,9} \sim 0,3$ y $0,4 \mu\text{m}$ para la aleación de titanio y el acero

inoxidable, respectivamente. En el caso de los barridos θ - 2θ , se encontró que $t_{0.9} \sim 3,3$ y $6,0 \mu\text{m}$ para las reflexiones (101) y (201) de la aleación Ti6Al4V, y $\sim 5,1$ y $9,8 \mu\text{m}$ para las reflexiones (111) y (311) del 316 LVM. Las condiciones de trabajo se seleccionaron en cada caso para obtener diagramas de difracción de rayos X de suficiente calidad, con una buena estadística de recuento y picos bien definidos.

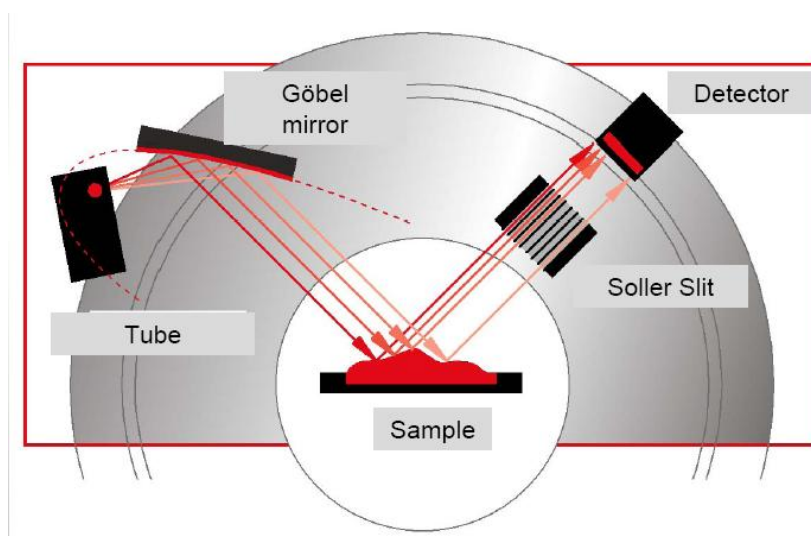


Fig. 2.8 Esquema de un difractómetro de rayos X provisto de un espejo Göbel

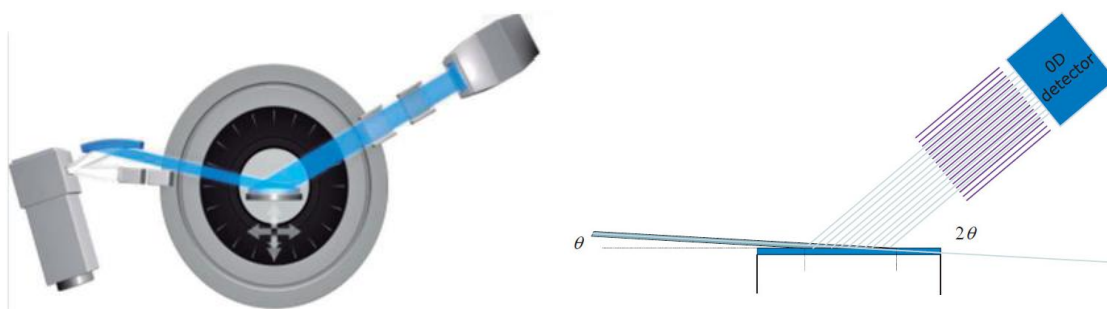


Fig. 2.9 Difracción de rayos X bajo incidencia rasante

- **Identificación de fases presentes en materiales policristalinos**

En los modernos difractómetros el control y adquisición de datos para la identificación de fases se realiza de forma automatizada con ayuda de ordenadores personales y paquetes informáticos. A partir de los datos almacenados en formato digital y utilizando el software adecuado, es posible determinar las fases presentes considerando dos principios básicos:

- El diagrama de difracción de una fase es único, es como su huella dactilar

- El diagrama de difracción de un material es la superposición de los diagramas de difracción de cada una de las fases que lo forman.

Estos programas informáticos seleccionan automáticamente en una base de datos de referencia las fases que mejor se ajustan al difractograma. Para determinar cuál de estas fases está realmente presente, se van superponiendo cada uno de los patrones de difracción al diagrama de la muestra problema, quedando a criterio del usuario su selección. En este trabajo se utilizó la base de datos de referencia Powder Diffraction File (PDF - 2) que edita el ICDD (International Centre for Diffraction Data), y el paquete informático DIFFRACplus EVA que comercializa Bruker AXS.

- **El método Rietveld**

El método de Rietveld es una técnica de ajuste de diagramas de difracción de rayos X que utiliza el método de los mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre un patrón de difracción experimental y un patrón calculado a partir de una hipotética estructura cristalina (grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas dentro de la celda unidad, vibraciones térmicas, cristalinidad, defectos), unos parámetros instrumentales (radiación empleada, geometría y configuración del equipo, polarización, condición del haz) y unos parámetros microestructurales (factor de escala, parámetros para compensar la presencia de orientaciones preferentes, absorción, tamaño de cristalito, microdeformación). La función que se ajusta por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [Y_i (obs) - Y_i (calc)]^2 \rightarrow \text{Mínimo} \quad (2.4)$$

donde $Y_i (obs)$ y $Y_i (calc)$ representan, respectivamente, la intensidad observada y calculada en un punto i del diagrama de difracción, n es el número total de puntos medidos, y w_i es el peso que se le asigna al punto i del difractograma. El valor de S es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S adopte el valor mínimo posible. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mucha precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño del cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc. Algunos de los programas libres que se emplean para el refinamiento Rietveld son: DBWS, Fullprof y Rietan.

- **Forma de los picos de difracción**

En general, la forma de un pico es el resultado de dos contribuciones: la microestructura presente en la muestra y los parámetros instrumentales, siendo ambas contribuciones función del ángulo de Bragg. Las funciones analíticas que habitualmente se usan para describir la forma de los picos de difracción son cuatro: las funciones de Gauss, Lorentz, Pseudo-Voigt y Pearson VII. Para todas ellas se ajustan al menos 2 parámetros: la posición del máximo del pico, que se observa para $x_j = 0$ ó $2\theta_j = 2\theta_j$, y la anchura del mismo a la mitad de su máximo (FWHM, de sus siglas en inglés “Full Width at Half Maximum”). Mientras que la posición de los picos se puede calcular a partir de los parámetros de red, $(FWHM)_j$ se determina a partir de una expresión analítica apropiada, que refleje

su dependencia con el ángulo de Bragg 2θ . A menudo se suele utilizar la expresión de Cagliotti, en la cual $(FWHM)_j$ se representa en función de tres parámetros independientes, U, V y W:

$$(FWHM)_j = \sqrt{U \tan^2 \theta_j + V \tan \theta_j + W} \quad (2.5)$$

Estos parámetros que describen el ensanchamiento de los picos de difracción se van redefiniendo en el proceso de ajuste del difractograma. En los materiales sometidos a un proceso de trabajo en frío el resultado obtenido se relaciona con los cambios microestructurales producidos, principalmente el aumento de la deformación asociado con el aumento de la densidad de dislocaciones y el afino de grano.

- **Medida de tensiones residuales macroscópicas**

En este trabajo se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X para medir las tensiones residuales. Esta técnica determina la deformación asociada a la tensión residual macroscópica a partir de la variación a la que da lugar en los parámetros de red respecto del material libre de tensión.

Como se muestra en la Fig. 2.10, para una inclinación de la muestra definida por el ángulo ψ se puede relacionar la deformación $\varepsilon_{\phi\psi}$ a lo largo de la dirección normal a los planos de difracción hkl con el correspondiente valor entre el espaciado de estos planos para esta posición, $d_{\phi\psi}$, y el valor del espaciado de dichos planos en una muestra libre de tensiones, d_0 , como:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (2.6)$$

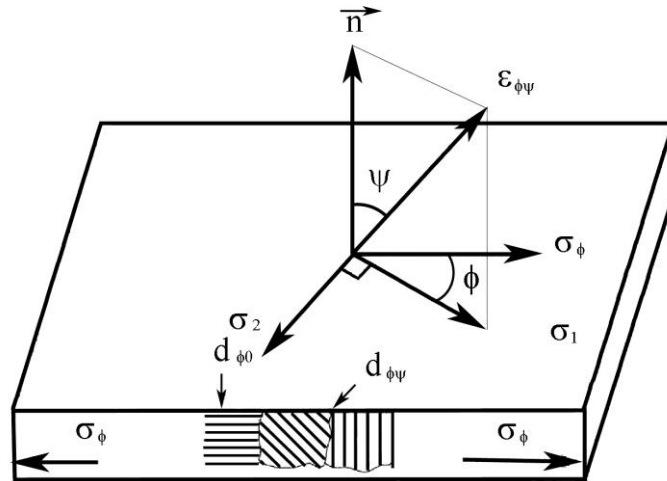


Fig. 2.10 Variación de la distancia entre los planos de difracción hkl con el ángulo de inclinación ψ para una tensión macroscópica σ_ϕ

En general, como la penetración de las radiaciones que generalmente se usan para medir tensiones residuales es muy pequeña (el 50% de la radiación se difracta en una capa de aproximadamente 5 μm de profundidad), y el material está en equilibrio mecánico, se suele considerar que $\sigma_{33} = \sigma_{13} =$

$\sigma_{23} = 0$. De este modo, la deformación $\varepsilon_{\phi\psi}$ a lo largo de la dirección definida por los ángulos ϕ y ψ se puede relacionar con las componentes principales del tensor de tensiones en la capa irradiada, σ_1 y σ_2 , mediante la expresión:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left[\frac{1+\nu}{E} (\sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi \right] - \left[\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \right] \quad (2.7)$$

donde E es el módulo de elasticidad y ν el coeficiente de Poisson. Cuando ψ vale 90° , el vector deformación está contenido en el plano de la superficie, de manera que la componente de la tensión en la superficie, σ_ϕ , vale:

$$\sigma_\phi = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi \quad (2.8)$$

Combinando la tres expresiones anteriores se obtiene que

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left[\left(\frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)} \sigma_\phi \sin^2 \psi \right] - \left[\left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} (\sigma_1 + \sigma_2) \right] \quad (2.9)$$

donde las constantes elásticas $((1+\nu)/E)_{(hkl)}$ y $(\nu/E)_{(hkl)}$ corresponden a los valores de dichas constantes a lo largo de las direcciones cristalográficas perpendiculares a los planos hkl que se utilizan para las medidas. Esta expresión, que es la base del método que tradicionalmente se usa para determinar tensiones residuales macroscópicas, muestra una variación lineal de $\varepsilon_{\phi\psi}$ con el $\sin^2 \psi$, de forma que para obtener el valor de σ_ϕ basta con representar $\varepsilon_{\phi\psi}$ frente a $\sin^2 \psi$ para una posición constante de ϕ , y a partir del valor de la pendiente se obtiene como:

$$\sigma_\phi = \left(\frac{E}{1+\nu} \right)_{(hkl)} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \right) \quad (2.10)$$

Este procedimiento se conoce como el método “ $\sin^2 \psi$ ”. Aunque generalmente no se dispone del valor de d_0 , se suele utilizar el valor de d para $\psi = 0$, ya que para la mayoría de los materiales $E \gg (\sigma_1 + \sigma_2)$, y además, deformaciones elásticas introducen como máximo una variación del 1% entre el valor de d_0 y d para cualquier valor de ψ . Por tanto, el error debido a esta aproximación es despreciable comparado con el que introducen otras fuentes.

En la Tabla 2.4 se muestran los planos de difracción y las estrategias de medida que se siguieron para las distintas muestras estudiadas. La mayoría de estas medidas se realizaron en modo inclinación lateral, Fig. 2.11a, haciendo un barrido θ - 2θ convencional en torno al máximo del pico de difracción, variando la inclinación lateral un ángulo ψ comprendido entre 0 y 40° , con un valor de $\Delta\psi = 8^\circ$. Dado que la intensidad del pico (203) del titanio es muy pequeña, en el caso de las probetas sometidas a “laser peening”, se utilizó una rejilla rectangular de 1×12 mm para aumentar la intensidad del pico, y para evitar el efecto de la desfocalización se realizaron las medidas en modo inclinación constante, Fig. 2.11b. Para ello, se fijó la inclinación lateral de la muestra a 0° y

el ángulo de incidencia en una posición ω , y se realizó un barrido del detector a una velocidad de $2\theta^\circ/\text{s}$ en torno a la posición del pico. En este caso, $\psi = \omega - \theta$, siendo θ la posición del máximo del pico de difracción (ley de Bragg).

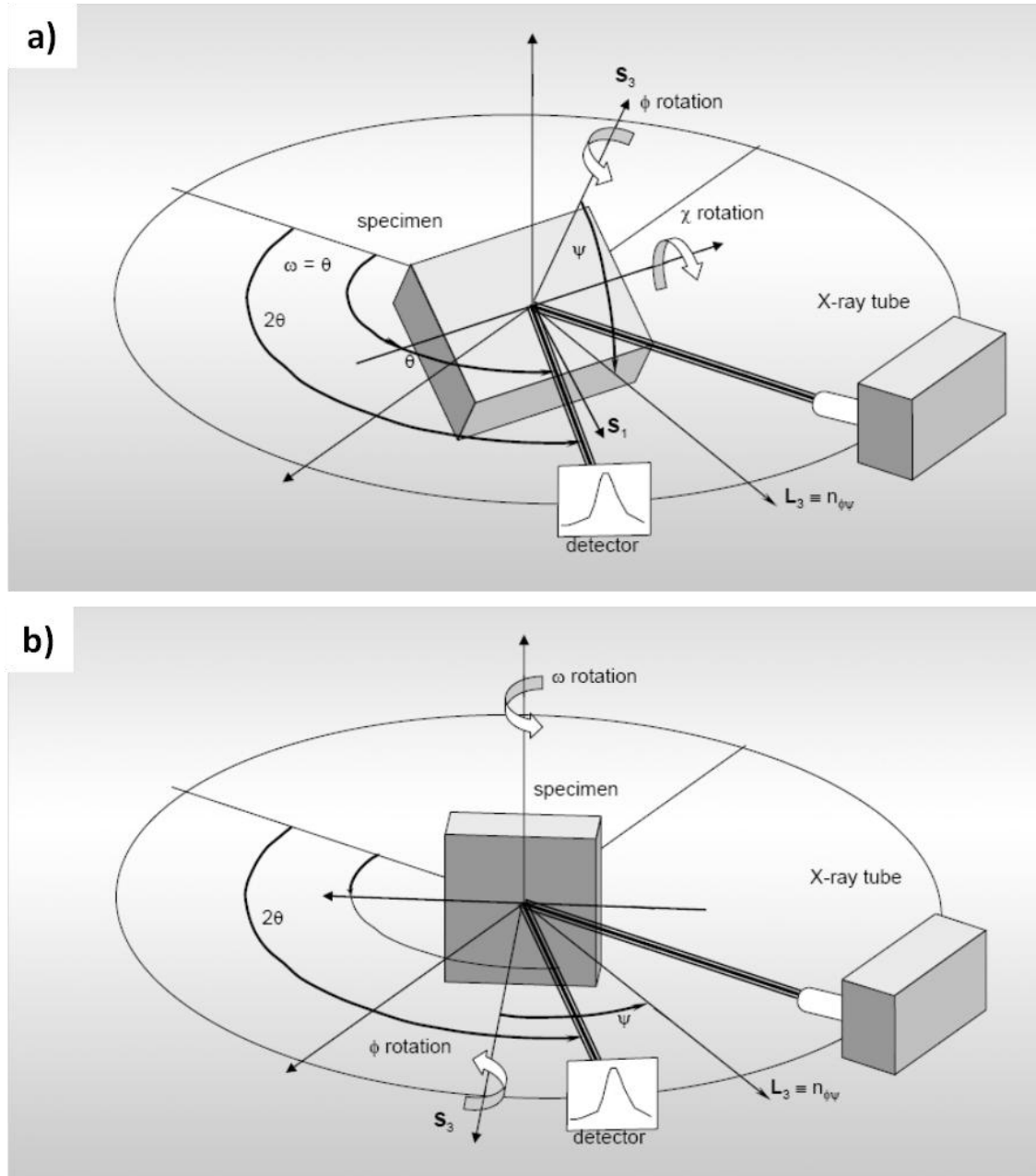


Fig. 2.11 Medida de tensiones residuales macroscópica en (a) modo inclinación lateral, (b) inclinación constante

Para el cálculo de las tensiones residuales se utilizó el programa LEPTOS desarrollado por Bruker AXS. Para valor de ψ , se determinó la posición del pico a partir de un ajuste a una función Pearson VII. Los valores de los módulos de Young (E) y coeficientes de Poisson (ν) utilizados se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.4 Planos de difracción y estrategias utilizadas para la medida de tensiones residuales

Material	Rejilla	Estrategia de medida	Valores de ψ	$\Delta 2\theta$	Tiempo/paso, s
Acero 316L	Circular de 1mm	Inclinación lateral	0, 8, 16, 24, 32 y 40°	0,05°	12
Ti6Al4V	Circular de 1mm	Inclinación lateral	0, 8, 16, 24, 32 y 40°	0,1°	5
Ti6Al4V “laser peening”	12 x 1mm	Inclinación constante	-28, -21, -14, -7, 0, 7, 14, 21, 28°	0,05°	10

Por otro lado, las medidas de DRX para la determinación de tensiones residuales en profundidad en las muestras de acero procesadas con “laser peening” se realizaron en el Centro Tecnológico AIMEN, mediante el mismo método empleado anteriormente. Se determinaron las tensiones residuales en superficie y en diferentes profundidades después del desbaste químico. Para evitar posibles efectos borde las medidas se realizaron siempre en la parte central de la zona atacada. En cada caso se midieron un mínimo de tres puntos al azar y se calculó su valor medio. La determinación de la profundidad se realizó mediante perfilometría. En cada desbaste se obtuvieron dos perfiles para calcular una profundidad media.

Tabla 2.5 Módulos de Young y coeficientes de Poisson para las reflexiones utilizadas

Aleación	Plano	2θ	E (MPa)	ν
Acero 316L	(311)	111,305	183200	0,32
Acero 316L	(222)	119,213	246200	0,26
Ti6Al4V	(203)	129,507	114943	0,32

2.3.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las técnicas más empleadas en la caracterización química de la superficie y sub-superficie de materiales tecnológicos. El campo de aplicación de las técnicas de análisis de superficies se limita a las capas más externas del sólido, lo que desde un punto de vista cuantitativo equivale a espesores entre 1 y 10 monocapas (es decir, los 10 primeros nm). El análisis proporciona información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material, la homogeneidad superficial y el estado de adsorbatos. En combinación con el bombardeo con iones Argón (A.I.B.) se puede incrementar el espesor hasta un máximo de 1 μm con la posibilidad de obtener perfiles de composición. Para espesores mayores de 1 μm se pueden utilizar métodos mecánicos como el desbastado, pulido, etc.

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura:

$$E_B = h\nu - E_c - W \quad (2.10)$$

siendo $h\nu$ la energía de los fotones, E_c la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función de trabajo del espectrómetro y E_B la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos de elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

La técnica XPS permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio. La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de los elementos. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en estado de oxidación, en las moléculas que los rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable en la energía de ligadura (típicamente entre 1-3 eV) llamado “chemical shift”.

Por la naturaleza del haz (fotones) la técnica XPS se puede aplicar tanto a materiales conductores como no conductores. Desgraciadamente, el haz incidente no puede focalizarse (como los haces electrónicos) por lo que su resolución lateral es mala, siendo el análisis una media de un área de 1 mm². No obstante, los últimos espectrómetros XPS ya están consiguiendo resoluciones laterales inferiores a las 3 μm.

El equipo empleado en el presente trabajo es un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemiesférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X que emplea la radiación K_α del Mg (1253,6 eV) y que opera a 300 W. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10⁻⁸ Torr durante la medida. Los espectros se registraron empleando una energía de paso de 20 eV, típica de las condiciones de alta resolución. Para el análisis de las componentes de cada elemento, se llevó a cabo una sustracción del fondo mediante el método Shirley, ajustando la curva experimental a una mezcla de líneas Gaussianas y Lorentzianas de proporción variable. La energía de ligadura del C1s procedente de la contaminación de hidrocarburos saturados a 285,0 eV se empleó como referencia interna para calibrar cada espectro.

Para el análisis cuantitativo se empleó la expresión general

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (2.11)$$

donde C_x es la fracción atómica del componente x de la muestra, I_x es el área del pico de fotoelectrones de este componente y S_x se conoce como factor de sensibilidad. Los valores de S empleados en la cuantificación se basan en datos empíricos [4].

En el presente trabajo se empleó la técnica XPS en las superficies de las muestras granalladas después de realizar los tratamientos térmicos y en las muestras procesadas con “laser peening”, con el objeto de identificar y cuantificar los nuevos elementos presentes como consecuencia de los

cambios en composición debidos a los tratamientos aplicados y poder establecer una relación entre la composición superficial y el comportamiento frente a la liberación de iones.

2.3.5 Microscopía óptica

La caracterización topográfica y microestructural se realizó inicialmente a través de un microcopio óptico OLYMPUS BH2-UMA equipado con una cámara OLYMPUS C-35AD-4.

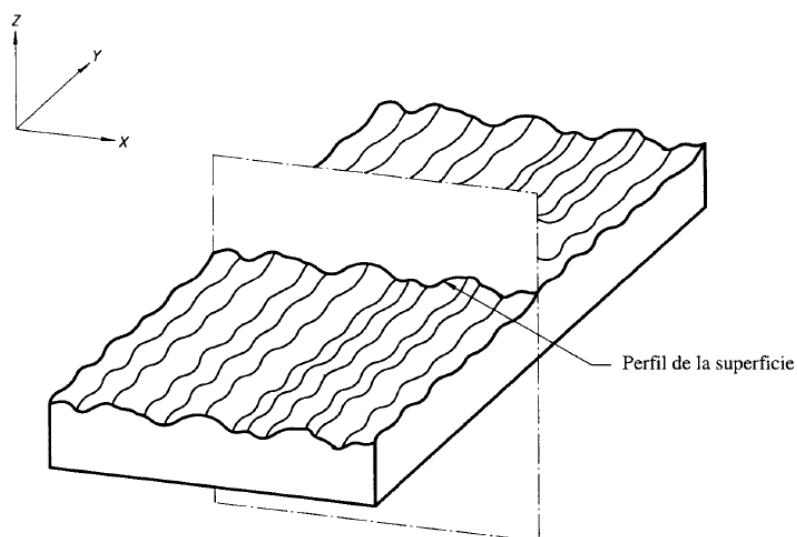


Fig. 2.12 Perfil de la superficie [5].

Con las imágenes obtenidas a partir de esta técnica se estudiaron las superficies para evaluar la posible formación de grietas, poros u otros defectos debidos a los tratamientos de modificación superficial. También se estudiaron las secciones transversales para analizar los perfiles de las superficies generados por los procesados, Fig. 2.12.

2.3.6 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para analizar la evolución de la morfología superficial y de la microestructura, así como para caracterizar la morfología y tamaño de los granos formados durante los procesados y tratamientos térmicos. Para esto se han empleado dos microscopios: un JEOL 6500F con filamento de emisión de campo tipo Schottky, equipado con un espectrómetro de dispersión de energías de rayos X y con un analizador Oxford Instruments, y un microscopio HITACHI S4800 con un filamento de emisión de campo frío.

Las imágenes de electrones secundarios fueron adquiridas principalmente para caracterizar la topografía de las superficies tratadas, empleando un voltaje de aceleración de 10-15 kV y una distancia de trabajo de 10-15 mm, mientras que las imágenes en las secciones transversales se obtuvieron también mediante contraste cristalográfico utilizando el detector de electrones

retrodispersados, empleando un voltaje de aceleración de 10 kV y una distancia de trabajo entre 7 y 10 mm.

La interacción de electrones acelerados sobre la muestra da lugar a una serie de procesos que proporcionan diferentes tipos de información. Parte de los electrones son retrodispersados y otros ionizan los átomos del material, lo que origina la emisión de electrones secundarios, Auger, radiación X, etc. Las imágenes obtenidas con electrones secundarios son imágenes reales, mostrando de este modo la topografía de las superficies estudiadas. En cambio, el contraste cristalográfico de las imágenes de electrones retrodispersados se obtiene mediante el fenómeno conocido como canalización. Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra cristalina ocurren interacciones entre la onda asociada a los electrones y la red del cristal. Estas interacciones varían según el ángulo de orientación de la red cristalina con respecto al haz incidente, por lo que determina el número de electrones retrodispersados. Así, en una muestra policristalina la emisión de electrones retrodispersados variará de unos cristales a otros en función de su orientación relativa con el haz incidente, dando lugar al contraste cristalográfico. De esta manera es posible obtener imágenes por contraste cristalográfico de los granos y subgranos para un amplio rango de desorientaciones, desde aproximadamente $0,5^\circ$ hasta varias decenas de grados, y determinar la presencia de más de una fase. Para distinguir la presencia de varias fases es necesario inclinar la muestra. Si el contraste en la imagen se ve modificado no se trata de una segunda fase, sino de un grano con una orientación distinta a la contigua.

Adicionalmente, en el caso de las muestras procesadas con partículas de alúmina y de zircona, se realizó un estudio mediante microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), para determinar la composición de dichas partículas. A través del análisis de la radiación X procedente de la muestra como consecuencia de la interacción con el haz, se puede conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en composición atómica, siendo el volumen analizado del orden de $1 \mu\text{m}^3$. El método consiste en analizar la energía del fotón de rayos X, que se determina a partir de la ionización que produce al incidir sobre un cristal semiconductor. Para ello se emplea un detector multicanal que discrimina los fotones de rayos X en función de su energía. En el análisis de los resultados debe tenerse en cuenta el número atómico Z de los elementos estudiados, así como la absorción de rayos X y los fenómenos de fluorescencia. Dichas correcciones, conocidas como ZAF, se realizan de modo automático en el sistema comercial empleado.

2.3.7 Microscopía de fuerza atómica y magnética

La microscopía de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés “Atomic Force Microscopy”) se basa en la detección y estudio de las fuerzas que experimenta una punta afilada, colocada en el extremo de una micropalanca o cantiléver, al interactuar con la superficie de la muestra. Un sistema óptico, compuesto por un láser y un fotodiodo, se encarga de monitorizar las deflexiones que estas fuerzas provocan en la micropalanca al recorrer la superficie en estudio. El posicionamiento tridimensional de la punta y la muestra se lleva a cabo mediante un sistema de

piezoeléctricos. Con ayuda de un circuito de retroalimentación y una unidad electrónica de control, se consiguen obtener imágenes topográficas que pueden alcanzar resolución atómica.

Las fuerzas surgidas entre la punta y la muestra dependen de ambos materiales y de la distancia relativa a la que se encuentran, de modo que pueden aparecer fuerzas elásticas repulsivas (en contacto) o atractivas de corto y largo alcance (capilares, de adhesión, Van der Waals, magnéticas, etc.). El estudio de estas fuerzas permite completar la información topográfica.

La microscopía de fuerza magnética (MFM, de sus siglas en inglés “Magnetic Force Microscopy”) es una variedad de AFM, donde la punta del cantiléver altamente magnetizada realiza un barrido en una muestra magnética. Las interacciones entre la muestra y la punta son detectadas y de esta forma se obtiene la estructura de la superficie. Algunas de las interacciones más importantemente estudiadas mediante esta técnica son las interacciones dipolo – dipolo magnético.

En el presente trabajo, la distribución de fase α' -martensita en la sub-superficie del acero granallado, sin y con tratamientos térmicos, ha sido estudiada por MFM en secciones transversales pulidas, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Se han obtenido imágenes combinadas de AFM y MFM utilizando un microscopio de Nanotec Electrónica SL. La imagen de la topografía y la imagen magnética se adquieren simultáneamente en modo dinámico con el retroalimentador PLL (de sus siglas en inglés “Phase Locked Loop”) encendido. En este estudio se utilizó una punta de la compañía Budget Sensors con una fuerza constante de 3 N/m y una frecuencia de resonancia de 75 kHz. Las imágenes de MFM se registraron a una distancia de retroceso de 20 a 30 nm. Se han analizado las secciones transversales de los materiales escogiendo varias zonas al azar desde la superficie hasta unas 40 μm de profundidad.

2.3.8 Ciclo de histéresis

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético creciente B_{ap} , su imantación crece desde O hasta la saturación M_s , ya que todos los dominios magnéticos están alineados. Así se obtiene la curva de primera imantación. Posteriormente, si B_{ap} se hace decrecer gradualmente hasta anularlo, la imantación no decrece del mismo modo, ya que la reorientación de los dominios no es completamente reversible, quedando una imantación remanente M_R : el material se ha convertido en un imán permanente. Si invertimos B_{ap} , conseguiremos anular la imantación con un campo magnético coercitivo B_c . El resto del ciclo se consigue aumentando de nuevo el campo magnético aplicado, Fig. 2.13. Este efecto de no reversibilidad se denomina ciclo de histéresis. En un material paramagnético no ocurre este efecto, por lo que la curva que presentaría dicho material sería lineal.

En el presente trabajo se realizó el ensayo para la obtención de la curva del ciclo de histéresis en el Laboratorio de Magnetismo Aplicado “Salvador Velayos”, Madrid, con el fin de detectar la posible presencia de fases ferromagnéticas (α' -martensita) en las muestras de acero procesadas con agua y “laser peening”. Para realizar las medidas, se utilizó un magnetómetro por vibración de muestra PPMS-VSM Quantum Design a una temperatura de trabajo de 300 K y con un campo magnético máximo de 2 T. Las muestras consistieron en piezas pequeñas de aproximadamente 4x2x2 mm³,

obtenidas mecánicamente a partir de las probetas tratadas. Las caras afectadas por el corte fueron cuidadosamente pulidas hasta sílice coloidal para minimizar la contribución del desarrollo de la martensita durante el proceso de corte. Como blanco se empleó una probeta de acero inoxidable austenítico 316 LVM, 100% paramagnético, pulida hasta sílice coloidal.

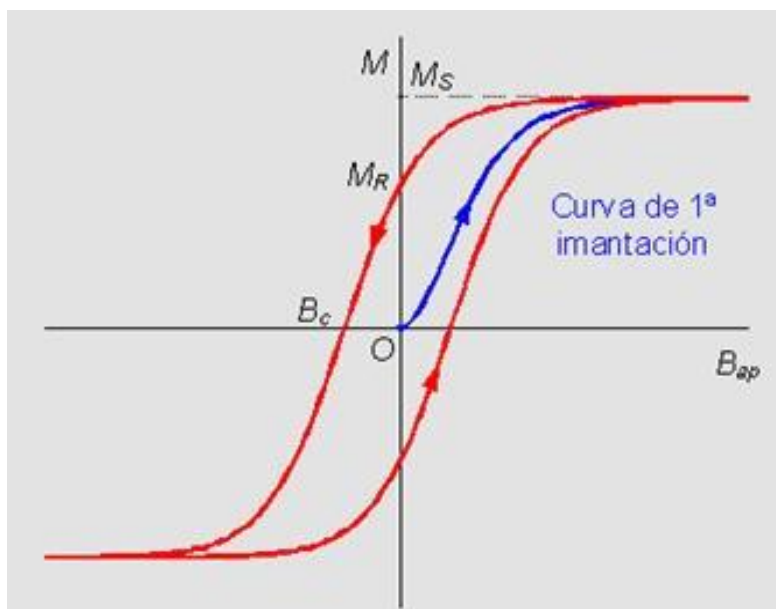


Fig. 2.13 Ciclo de histéresis de un material ferromagnético

2.4 MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

2.4.1 Método de punta caliente

Las medidas de poder termoeléctrico (PTE) se realizaron con un equipo calibrado ThermoSorter marca Walker Scientific Inc. ATS-6044T, mostrado en la Fig. 2.14, en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH-IIM), Morelia, México. El funcionamiento de este equipo se basa en el principio Seebeck para determinar el PTE relativo de la muestra con respecto al de un material de referencia.

Para medir el poder termoeléctrico de una muestra metálica es necesario poner sus extremos en contacto con otro metal, Fig. 2.15, el cual, en el presente estudio, se trata de dos puntas de cobre. El instrumento termoeléctrico induce la diferencia de temperatura en la muestra por medio de esta sonda de referencia de doble punta. Una punta se encuentra a temperatura ambiente (T) y la otra se calienta a una temperatura específica ($T+\Delta T$), de tal manera que si se mantienen ambas a temperaturas diferentes y se completa un circuito eléctrico, se registrará una diferencia de potencial ΔV proporcional a la diferencia de temperatura (efecto Seebeck). La magnitud del efecto Seebeck (S_{AB}), es lo que se conoce como el **poder termoeléctrico relativo** (o **coeficiente Seebeck**) del metal A con respecto al B, y se define como la diferencia de potencial inducida por unidad de incremento de temperatura:

$$S_{AB}(T) = \Delta V / \Delta T \quad (2.12)$$

siendo, en este caso, los metales A y B la muestra y las puntas de cobre respectivamente.

El PTE relativo (S_{AB}) es la diferencia de poder termoeléctrico absoluto de los metales A y B, $S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T)$, y se representa en V/K. De esta manera, midiendo el PTE relativo de dos metales y conociendo el PTE absoluto de uno de ellos (metal de referencia), se obtiene con facilidad el PTE absoluto del otro metal. Los valores absolutos de PTE son difíciles de medir experimentalmente, ya que requieren de la determinación experimental del coeficiente de Thomson [6] por lo que resulta más práctico medir el PTE relativo.

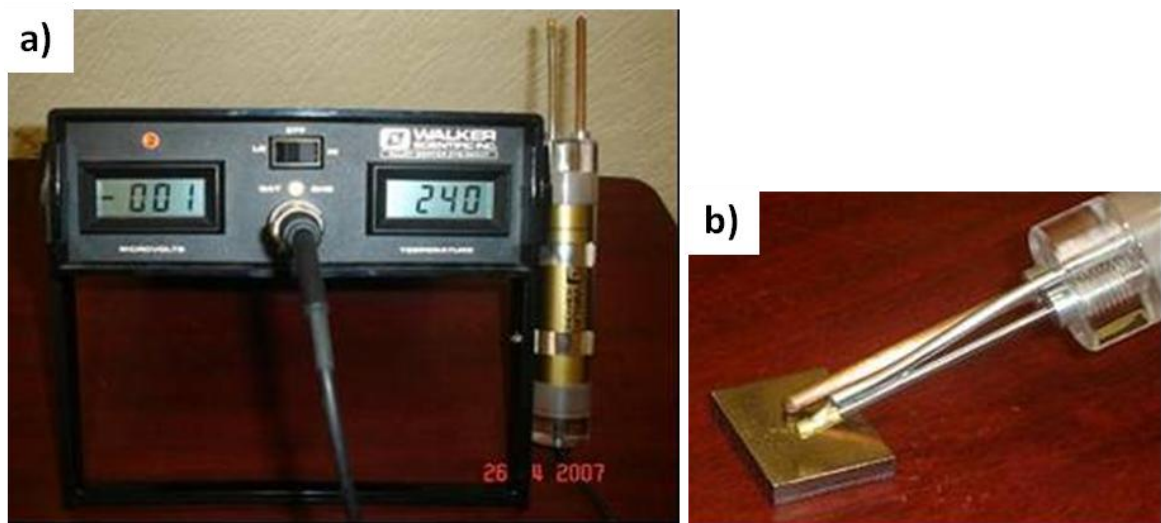


Fig. 2.14 (a) Equipo utilizado para las medidas de poder termoeléctrico. (b) Detalle de la sonda de referencia de doble punta en contacto con la muestra.

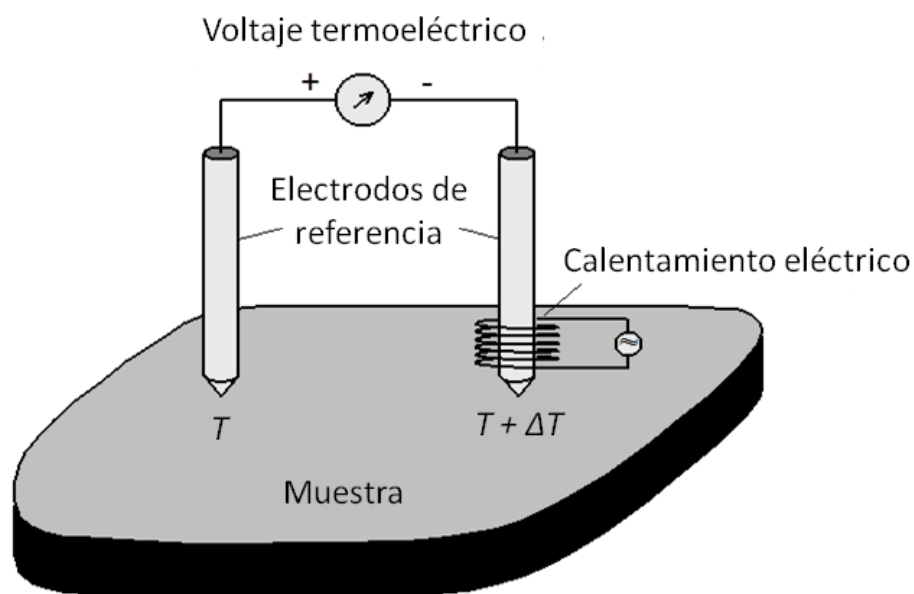


Fig. 2.15 Representación esquemática del equipo de poder termoeléctrico.

En el presente estudio se empleó una sonda de doble punta de cobre puro como material de referencia ($S_{\text{cobre}} = 1910 \text{ nV/K}$, a 20°C [7]). Una punta se encuentra a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) y la otra se calienta a una temperatura específica ($\sim 45^\circ\text{C}$) mediante una resistencia eléctrica. El control preciso de la temperatura se realiza mediante dos termopares colocados en las puntas muy cerca de la muestra permitiendo corregir automáticamente las fluctuaciones de temperatura. Por lo general la medida se lleva a cabo con un ángulo de $30\text{-}45^\circ$ entre las puntas y la muestra, Fig. 2.14b. Las puntas, que se encuentran a una distancia fija entre sí de $1,2 \text{ cm}$, se desplazan para hacer las medidas en varios puntos, siempre en la misma dirección, y se colocan sobre la muestra teniendo la precaución de asegurar el contacto entre las puntas y la muestra para obtener una señal correcta del poder termoeléctrico. Esta señal se procesa para obtener una lectura de pico, que se registra en la pantalla digital en $\mu\text{V/K}$. La variación de esta lectura en la muestra procesada es representativa de los cambios microestructurales inducidos por el proceso de deformación plástica. A pesar de que la magnitud del PTE es muy baja, el uso de amplificadores especiales permite medir con gran precisión variaciones de PTE del orden de $\pm 0,01 \mu\text{V/K}$, siendo la resolución del equipo de $0,001\mu\text{V/K}$. Además, hay que destacar la rapidez de las medidas, ya que el tiempo estimado para cada una es 1 minuto aproximadamente, que es el tiempo requerido para que el gradiente de temperatura a lo largo de la muestra se estabilice.

Para obtener datos representativos del PTE de cada material, se realizaron hasta 40 medidas por condición.

2.4.2 Método magnético

El método magnético también está basado en el principio Seebeck, ya que, de la misma manera, se induce un gradiente térmico poniendo en contacto dos materiales metálicos. La diferencia es que, en este caso, en vez de registrar la diferencia de potencial respecto del gradiente térmico inducido, se emplea un detector magnético para registrar la señal de densidad de flujo magnético (B) asociada a esa diferencia de potencial.

Las medidas se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (UMSNH-IIM), Morelia, México, con un equipo como el que se muestra en la Fig. 2.16, en el que se ponen en contacto las muestras con dos bloques de cobre puro, separados entre sí una distancia de $1,5 \text{ cm}$, perforados por una serie de agujeros, equipados con intercambiadores de calor sellados para facilitar el calentamiento y la refrigeración eficiente y montados en una mesa de traducción no magnética. Con el fin de tener una mejor transferencia de calor entre la muestra y los intercambiadores de calor de cobre, se aplicó una capa de silicona disipadora del calor. Uno de los bloques de cobre se mantiene a una temperatura de 15°C , mientras que el otro está a 50°C . El gradiente de temperatura se mantiene a $\sim 1,5^\circ\text{C/mm}$ en todas las medidas, que es más que suficiente para generar una diferencia de potencial que producirá corrientes termoeléctricas. Dichas corrientes termoeléctricas forman circuitos locales en la zona afectada, relativo a la dirección del flujo de calor, los cuales generan una densidad de flujo magnético B que es detectado por un magnetómetro para su posterior análisis. Puesto que el campo magnético resultante es perpendicular al flujo de calor en la muestra (paralelo a la superficie) y al gradiente de las

propiedades del material (normal a la superficie), un sensor fluxgate se polarizó en la dirección tangencial como se muestra en la Fig. 2.17, con el fin de detectar las señales termoelectricas de la zona tratada. La distancia entre el sensor y la muestra es de ~ 2 mm. La precisión del equipo es del orden de 0,005 nT y el tiempo de cada medida es de aproximadamente 1 minuto. En este caso se realizaron también un mínimo de 40 medidas por cada condición.

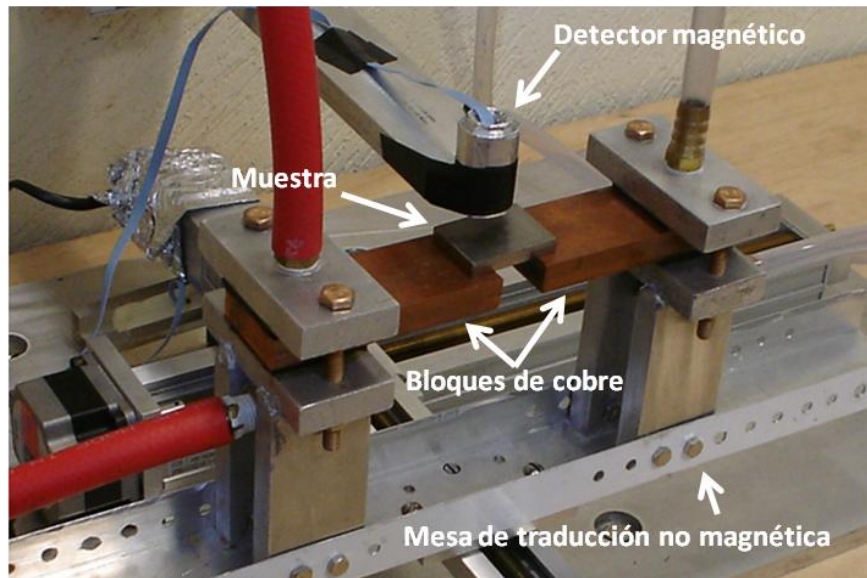


Fig. 2.16 Equipo utilizado para las medidas de densidad de flujo magnético (B).

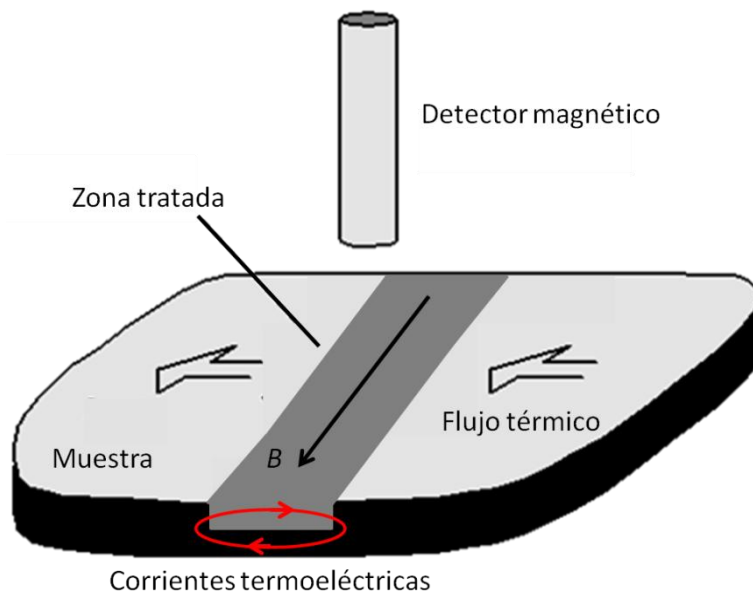


Fig. 2.17 Diagrama esquemático de la detección de imperfecciones en materiales metálicos por medio del registro magnético de corrientes termoelectricas.

2.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El comportamiento mecánico de las aleaciones estudiadas se caracterizó mediante ensayos de microdureza Vickers y ensayos de fatiga rotativa y/o uniaxial.

2.5.1 Ensayo de dureza Vickers

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente. El ensayo de dureza es un método de inspección muy común que se utiliza para conocer las propiedades mecánicas de un material, debido a la relación que existe entre la dureza y dichas propiedades. Frente a un ensayo de tracción, el cual mide la resistencia, el módulo y límite elásticos y el alargamiento, la medida de dureza es una prueba de simple aplicación y relativamente no destructiva.

En el ensayo de dureza, un indentador de geometría determinada penetra en la superficie de una muestra cuando se aplica sobre él una fuerza conocida. La dureza, H , se evalúa a partir de la magnitud de la deformación plástica o permanente observada sobre el material cuando el indentador es retirado. La superficie deformada se determina mediante la medida de la penetración del indentador o bien midiendo directamente el área de la huella residual sobre la superficie del material. La dureza se calcula de acuerdo a la expresión:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.13)$$

donde P es la fuerza normal aplicada al indentador y A es el área superficial de la huella residual.

En este trabajo se ha empleado un microdurómetro Wilson Wolpert 401 MVA, equipado con una punta tipo Vickers con geometría piramidal. Para la caracterización de los materiales de partida se realizaron medidas de microdureza con diferentes cargas comprendidas entre 10 y 1000 g durante 15 segundos. Para caracterizar los materiales procesados, la dureza se determinó en las secciones transversales pulidas en función de la profundidad, comenzando a unas 1000 μm de distancia de la superficies tratadas, hasta una distancia de unas 10 μm , que es la mínima a la cual se puede acercar la punta del indentador a la superficie para que las medidas no se vean afectadas por esta. Por ello, además, la carga aplicada en este caso fue la mínima, de 10 g.

Para asegurar la reproducibilidad de las medidas se realizaron un mínimo de 10 indentaciones en cada profundidad.

2.5.2 Ensayo de compresión

Con el fin de determinar el límite elástico de los materiales de partida, se realizaron ensayos de compresión en una máquina de ensayos universal, marca Microtest, modelo EM2/100/FR, con una capacidad máxima de 100 kN. Los ensayos son controlados por ordenador mediante el programa SCM 300095 (Versión 13). De estos ensayos se obtienen curvas de fuerza en función del

desplazamiento, las cuales se convierten a curvas de tensión nominal en función del porcentaje de deformación.

Las probetas para realizar los ensayos de compresión se mecanizaron a partir de las cabezas de las probetas de fatiga cilíndricas y planas. En el caso de las cilíndricas se obtuvieron probetas de aproximadamente 8 mm de diámetro y 12 mm de altura, para ambas aleaciones, 316 LVM y Ti6Al4V, y los ensayos de compresión se realizaron a una velocidad de desplazamiento del travesaño de $0,36 \text{ mm min}^{-1}$, que corresponde a una velocidad de deformación de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En el caso de las planas se obtuvieron probetas con las dimensiones que se presentan en la Tabla 2.6, en la que también se indica la velocidad de desplazamiento del travesaño.

Para el cálculo del límite elástico ($\sigma_{0,2}$) se adoptó el criterio convencional, considerando como límite elástico la tensión a la cual el material tiene una deformación plástica del 0,2% ($\varepsilon = 0,002$).

Tabla 2.6 Dimensiones de las probetas de compresión extraídas de las de fatiga planas

Dimensiones probetas compresión	Sección transversal (mm^2)	Altura (mm)	Velocidad del travesaño (mm min^{-1})
316 LVM	2,01 x 1,99	3,02	0,09
Ti6Al4V	2,95 x 3,00	4,67	0,14

Adicionalmente, se calculó el coeficiente de endurecimiento por deformación para poder explicar diferencias encontradas en los distintos materiales. Una de las ecuaciones más empleada para la determinación del coeficiente de endurecimiento n , es la ecuación de Hollomon, la cual es una ecuación exponencial que se expresa:

$$\sigma = K \varepsilon^n \quad (2.14)$$

donde σ es el esfuerzo real (MPa), ε la deformación real, K la constante que define el coeficiente de endurecimiento y n el exponente del endurecimiento.

Por otro lado, la ecuación 2.14 permite calcular el exponente por endurecimiento de la forma logarítmica de la curva de tensión de esfuerzo verdadero contra deformación verdadera dentro del rango plástico:

$$\log \sigma = \log K + n \log \varepsilon \quad (2.15)$$

Al obtener los logaritmos de esfuerzo y deformación verdadera, la pendiente n se calcula mediante regresión lineal del $\log \sigma$ frente a $\log \varepsilon$ y el porcentaje de error de la curva.

La ecuación 2.15 se emplea para calcular la regresión lineal del coeficiente de endurecimiento n :

$$n = \frac{[N \sum_{i=1}^N (\log \varepsilon_i \log \sigma_i) - (\sum_{i=1}^N \log \varepsilon_i) (\sum_{i=1}^N \log \sigma_i)]}{N \sum_{i=1}^N (\log \varepsilon_i)^2 - (\sum_{i=1}^N \log \varepsilon_i)^2} \quad (2.16)$$

donde N es el número de datos.

2.5.3 Ensayos de fatiga

Para los ensayos de **fatiga rotativa** se extrajeron, mediante electroerosión, muestras de las barras cilíndricas, mecanizándose después las probetas con las dimensiones que se presentan en la Fig. 2.18.

Las muestras ensayadas a fatiga rotativa se sometieron previamente a los tratamientos de granallado y “laser peening”, tal y como se describió en la sección 2.2. Los tratamientos térmicos aplicados en las muestras granalladas para estos ensayos fueron 700°C / 2 min y 1 hora, para el acero 316 LVM, y 500°C / 1h y 710°C / 2h, para la aleación Ti6Al4V. Como blanco se emplearon muestras no procesadas.

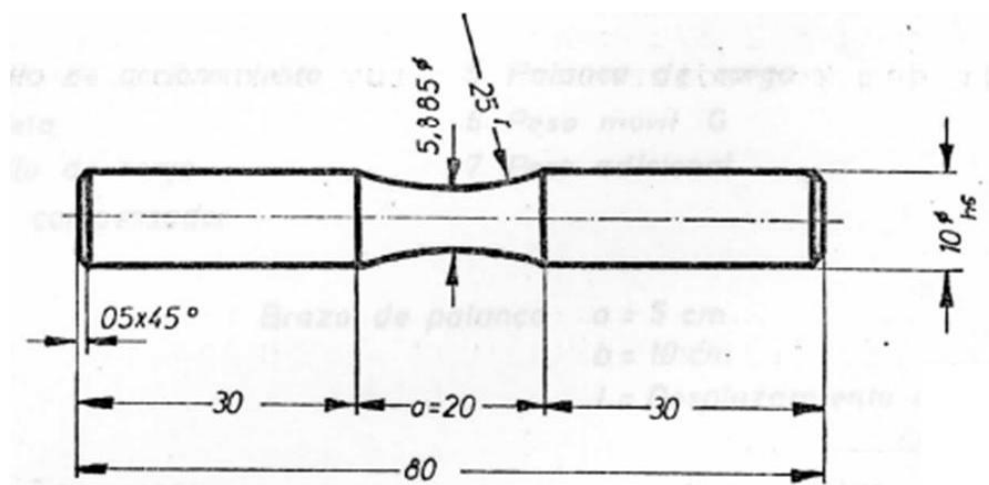


Fig. 2.18 Dimensiones de las probetas de fatiga rotativa

Las muestras se ensayaron en una máquina de flexión rotativa, marca SCHENCK, modelo PUNN, con una amplitud de tensión constante ($R = -1$) a diferentes niveles de carga. El límite de fatiga se estableció como la tensión a la cual después de 10^7 ciclos no se produjo fallo. Las curvas de tensión aplicada (σ_a) frente al número de ciclos (N), o curvas de Wöhler, para cada estado de la superficie, se representaron sobre la base de estos ensayos.

Para los ensayos de **fatiga uniaxial** se mecanizaron probetas de las chapas planas obteniéndose muestras con las dimensiones que se presentan en la Fig. 2.19.

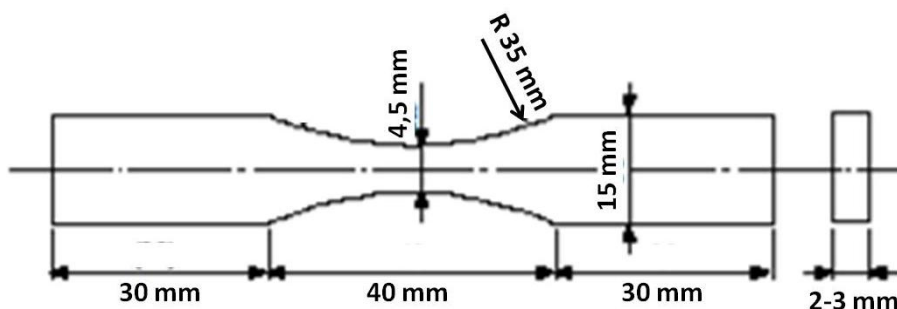


Fig. 2.19 Dimensiones de las probetas de fatiga uniaxial

El espesor de las probetas fue de 2 mm para las de acero y de 3 mm para las de la aleación de titanio.

Las muestras ensayadas a fatiga uniaxial se sometieron previamente a los tratamientos de agua a alta presión y granallado con alúmina, como se describió en la sección 2.2. Como blanco se emplearon muestras no procesadas.

Las probetas de fatiga uniaxial fueron ensayadas en una máquina servohidráulica de la marca MTS y modelo 810, en el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid. Se utilizó una amplitud de tensión constante ($R = 0,1$), una frecuencia de 20 Hz y diferentes niveles de carga. El límite de fatiga se estableció como la tensión a la cual después de 2×10^6 ciclos no se produjo fallo. Se representaron las curvas de tensión aplicada (σ_a) frente al número de ciclos (N) para cada estado de la superficie.

Tanto en el ensayo de fatiga rotativa como uniaxial, se emplearon entre 3 y 6 probetas por condición, salvo para las muestras procesadas con “laser peening”, ya que por limitación en el número de probetas sólo se pudo hacer una medida con una probeta por condición.

2.6 ENSAYO DE LIBERACIÓN DE IONES *IN VITRO* Y CUANTIFICACIÓN ANALÍTICA MEDIANTE ICP-MS

Para realizar el ensayo de liberación de iones se utilizaron discos procedentes de barras cilíndricas de acero 316 LVM y de titanio Ti6Al4V de 20 mm de diámetro y 2 mm de espesor, que se desbastaron hasta lija fina de 2400 y fueron sometidos a los procesos en estudio: granallado (tratados o no térmicamente), agua a alta presión y “laser peening”. Los tratamientos térmicos aplicados en las muestras granalladas para el ensayo de liberación de iones fueron 700°C / 2 min para el acero 316 LVM y 500°C / 1h para la aleación Ti6Al4V.

De acuerdo con la norma ISO 16428:2005 [8] se preparó una Solución Ringer (8,36 g NaCl, 0,3 g KCl y 0,15 g CaCl₂ en 1 L de agua desionizada con una resistividad de $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ obtenida en un sistema Milli-Q Plus (Millipore Molsheim, France)), se midió su pH, resultando ser 6,4, y se esterilizó con filtros Millex GS de tamaño de poro 0,22 μm . Esta solución se utilizó para simular el efecto de los fluidos fisiológicos (suero sanguíneo).

Cada tipo de muestra se preparó por triplicado: las granalladas se sometieron a un proceso de limpieza en los laboratorios de la empresa SURGIVAL, siguiendo su protocolo interno para ensayos de biocompatibilidad, y las demás (pulidas, procesadas con agua y procesadas con “laser peening”) se sometieron a las siguientes etapas con el fin de seguir un protocolo similar [9]:

- Introducción de las muestras en ácido nítrico al 30% durante 30 minutos y aclarado posterior con abundante agua.
- Sonicación durante 10 minutos en una solución acuosa al 10% de antiséptico (mezcla de aldehídos y sales de amonio cuaternario de la marca Derquim DSF II) y aclarado posterior

con abundante agua. Los discos se dispusieron en posición vertical en tubos de polipropileno de 50 mL.

- Sonicación durante 10 minutos en acetona al 70% y aclarado posterior con agua destilada.
- Sonicación durante 10 minutos en etanol al 80%.
- Inmersión en agua desionizada durante 24 horas a 50°C y secado posterior a 120°C durante 1 hora.
- Introducción en desecador durante 1 hora hasta alcanzar temperatura ambiente.
- Introducción en una solución de ácido cítrico al 20% a una temperatura de 45°C durante 30 minutos, como tratamiento de pasivado.
- Esterilización con luz ultravioleta.

Con el fin de tener blancos de las muestras, se prepararon seis discos pulidos hasta sílice coloidal sometiéndolos al mismo tratamiento descrito anteriormente. Para estudiar el efecto del tratamiento de pasivado, tres de estas muestras pulidas no se trataron con ácido cítrico.

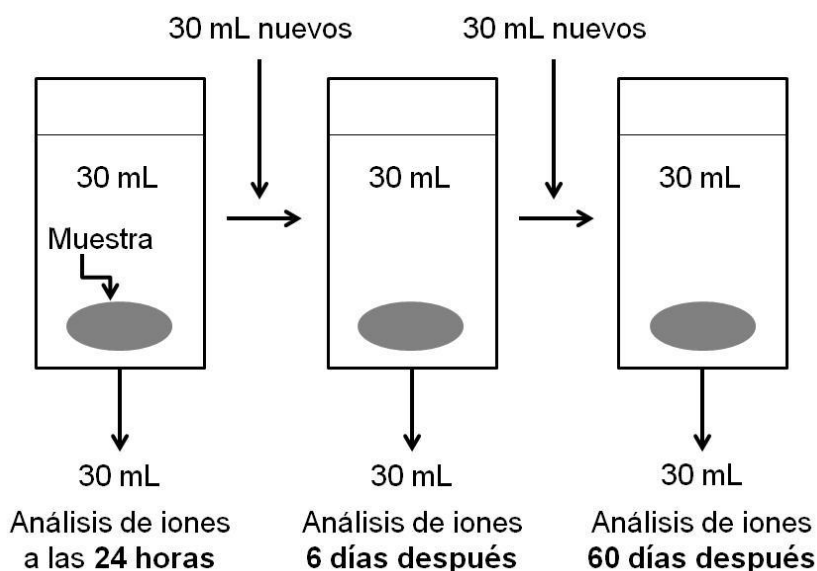


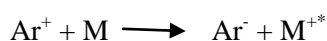
Fig. 2.20 Esquema del ensayo de simulación de la renovación sanguínea

Una vez preparadas las muestras, se inició el ensayo de liberación de iones *in vitro*:

- Se introdujo cada uno de los discos en tubos de polipropileno de 50 mL y se añadieron 30 mL de la solución Ringer quedando toda la superficie en contacto con dicha solución. La relación entre el volumen de solución y el área de la superficie de la muestra expuesta fue de 10 mL cm⁻², conforme a lo establecido en la norma ISO 8044:1999 [10].
- Las muestras se incubaron en una atmósfera de 5% de CO₂ a 37°C, para simular las condiciones en el interior del organismo, durante un total de 67 días.
- Con objeto de simular la renovación sanguínea que se produce *in vivo* [11-12], se extrajeron 30 mL de la solución Ringer a las 24 horas.

- Para seguir la evolución de la liberación de iones con el tiempo, se hicieron dos extracciones más, una a los 7 días de comienzo del ensayo (o a los 6 días siguientes de la primera extracción), y otra a los 67 días de comienzo del ensayo (o a los 60 días de la segunda extracción), reponiendo con 30 mL de solución nueva, tal y como se recoge en el esquema de la Fig. 2.20.

Los iones liberados se cuantificaron mediante la técnica de Espectrometría de Masas (ICP-MS), la cual se basa en la medida de los iones generados mediante un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) en una muestra problema y medidos en un analizador de masas de tipo cuadrupolo. Las reacciones que tienen lugar en el plasma se producen por diferentes mecanismos utilizando para esta técnica el de transferencia de carga entre el gas ionizado (en este caso argón, Ar) y la muestra (M).



Se utilizó un equipo con cuadrupolo de la firma Perkin Elmer, modelo ELAN 6000, el cual se muestra en la Fig. 2.21. Los parámetros instrumentales utilizados se recogen en la Tabla 2.7.

Las condiciones de trabajo de rutina del equipo se optimizaron con una solución de 10 mg L⁻¹ de Be, Ba, Ce, Co, In, Pb, Mg, Ti y Th (Inorganic Ventures, Lakewood NJ, USA). Se preparó una solución de trabajo multielemental con una concentración de 1 mg L⁻¹ mediante diluciones sucesivas de las soluciones certificadas monoelementales de 1000 mg L⁻¹ de Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V y Zr (Merck Darmstadt, Germany). A partir de la solución de trabajo se prepararon los patrones para la curva de calibrado para todos los elementos a medir, con las siguientes concentraciones: 0, 50, 100, 200 y 500 µg L⁻¹. Cada uno de los patrones se preparó en una solución final de Ringer al 0,2 %, a los que se añadieron 50 µg L⁻¹ de solución de Rh, In e Y, como patrones internos para corregir la deriva instrumental y los posibles efectos matriz. Se seleccionaron como masas analíticas los isótopos más abundantes, salvo para el caso del Fe. Todas estas masas analíticas se encuentran libres de interferencias isobáricas y poliatómicas. El cálculo de los límites de detección se llevó a cabo en la solución Ringer diluida siguiendo los criterios de la IUPAC, 1997 [13], para lo cual se prepararon diez réplicas de la solución del blanco.



Fig. 2.21 Equipo de Espectrometría de Masas con fuente de ionización ICP

A continuación se analizaron las tres réplicas de cada tipo de muestra. Los elementos analizados fueron Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V que corresponden a los materiales en estudio y Al, Si y Zr que forman parte de las partículas con las que se granalla la superficie. Para obtener el gas plasmógeno se utilizó argón con una riqueza superior a 99,999%.

Tabla 2.7 Condiciones instrumentales y de operación del ICP-MS.

Parámetro	Valor
Instrumento	
Cámara de nebulización	Ciclónica, No Baffle, SCP SCIENCE
Cono de extracción de muestra	Níquel, diámetro orificio 0,75 mm
Cono de “skimmer”	Níquel, diámetro orificio 1mm
Parámetros del Plasma	
Generador de radio-frecuencia	40 MHz
Potencia incidente	1300 W
Caudal del plasma de argón	15 L min ⁻¹
Caudal del nebulizador de argón	1,05 L min ⁻¹
Caudal auxiliar de argón	1 L min ⁻¹
Caudal de aporte de muestra	1 mL min ⁻¹
Diámetro interior del inyector de la antorcha	2,0 mm
Ajuste del Espectrómetro de Masas	
Sistema de medida	“Peak Hopping”
Resolución	Alta
Tiempo de integración	600 ms
Tiempo de espera	100 ms
Número de lecturas por réplica	1
Número de réplicas	6

Se llevaron a cabo estudios de recuperación para lo cual se dopó la solución Ringer al 0,2% con una solución de 100 mg mL⁻¹ de cada elemento para evaluar la precisión y exactitud del método analítico empleado. Cada muestra dopada se analizó en seis ensayos separados, estimando la exactitud como la diferencia porcentual entre la concentración observada y el valor esperado (%SD). La precisión se expresa como el porcentaje del coeficiente de variación (%CV). Se adoptaron los criterios de aceptación para la exactitud y la precisión conforme a la norma ICH (1996) con el criterio de que las medias de %SD y %CV no deben superar el 15% de los valores esperados. La linealidad de las curvas de calibrado se evaluó mediante sus coeficientes de correlación (r), considerándolas aceptables para $r \geq 0,9995$.

2.7 REFERENCIAS

1. Momber, A., **Blast Cleaning Technology**. (2008), Hamburg, Springer. p. 540.
2. **Handbook Titanium alloys**, ASM Int.1994, ISBN 0-87170-481-1, 50.
3. Saldaña, L., Barranco, V., González-Carrasco, J.L., Rodríguez, M., Munuera, L., Vilaboa, N., **Thermal oxidation enhances early interactions between human osteoblasts and alumina blasted Ti6Al4V alloy**. J Biomed Mater Res A, 81 (2007) 334-46.
4. Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H., **Empirical atomic sensitivity factors for quantitative-analysis by electron-spectroscopy for chemical-analysis**. Surface and Interface Analysis, 3 (1981) 211.
5. **ISO 4287:1999: Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos definiciones y parámetros del estado superficial**.
6. Diederik Jan Van Ooijen, **The thermoelectric power of copper, silver and gold after coldworking**, in Department of General Sciences. 1957 Delft University: Delft, Netherlands. p. 126.
7. Roberts, R.B., **The absolute scale of thermoelectricity**. Philosophical Magazine, 36 (1977) 91-107.
8. **ISO 16428:2005. Implants for surgery – Test solutions and environmental conditions for static and dynamic corrosion test on implantable materials and medical devices**.
9. Galván, J.C., Saldaña, L., Multigner, M., Calzado-Martín, A., Larrea, M., Serra, C., Vilaboa, N., González-Carrasco, J. L., **Grit blasting of medical stainless steel: Implications on its corrosion behavior, ion release and biocompatibility**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23 (2012) 657-666.
10. **ISO 8044:1999. Corrosion of metals and alloys – Basic terms and definitions**.
11. Yamamoto, A., Hiromoto, S., **Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro**. Mat Sci Eng, 29 (2009) 1559–1568.
12. Guyton, A.C., Hall, J.E., **Textbook of Medical Physiology** Eleventh ed. (2006) Elsevier Saunders. p. 292.
13. McNaught, A.D., Wilkinson, A., **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology**. Blackwell Science, The Gold Book. Second Edition, (1997)

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y MICROESTRUCTURAL

En esta sección se presentan los principales aspectos topográficos y microestructurales que caracterizan los materiales de partida y los modificados superficialmente.

3.1.1 Materiales de partida

En la Fig. 3.1 se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) correspondientes a la microestructura de cada material de partida. El contraste cristalográfico permite distinguir los diferentes granos presentes en el acero 316 LVM, de tamaño medio 25 μm medido mediante intercepción lineal, y los correspondientes a la aleación Ti6Al4V, donde se distinguen las dos fases presentes, fase α (con granos de 4 μm de tamaño medio), más oscura, y fase β , más clara y con aspecto laminar.

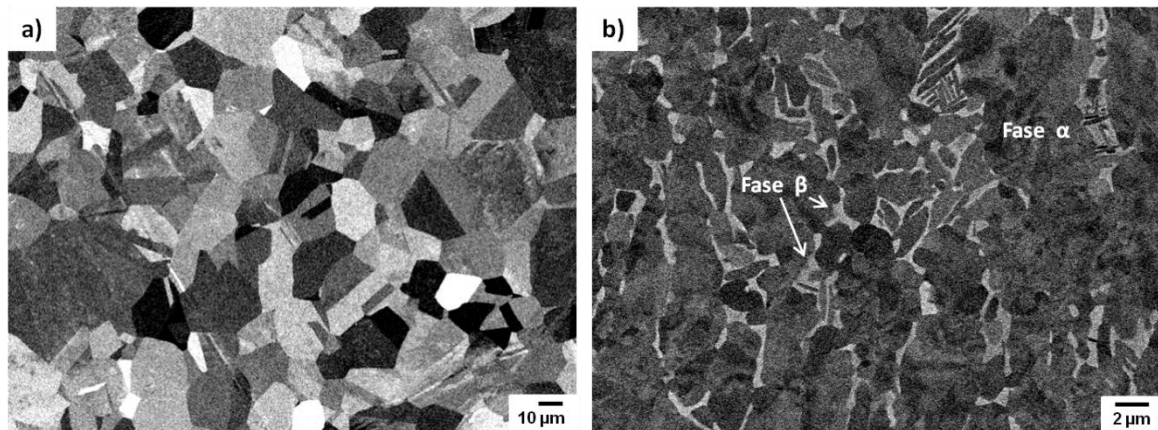


Fig. 3.1 Imágenes MEB (electrones retrodispersados) mostrando la microestructura del (a) 316 LVM y (b) Ti6Al4V.

3.1.2 Materiales granallados

Como se detalló en el capítulo anterior, un primer juego de muestras fue procesado usando partículas de zircona, ZrO_2 , Fig. 3.2a, y un segundo juego fue tratado con partículas de alúmina angulares, Al_2O_3 , Fig. 3.2b.

Inmediatamente antes de chocar contra el objetivo, las partículas están dotadas de energía cinética, E_c , que es directamente proporcional a su masa y al cuadrado de la velocidad, conforme la ecuación:

$$E_c = (m \cdot v^2) / 2 \quad (3.1)$$

Siendo, m la masa de la partícula y v su velocidad.

La masa de una partícula esférica viene dada por la relación:

$$m = \rho \cdot (4 \pi \cdot r^3) / 3 \quad (3.2)$$

siendo, r el radio de la partícula y ρ la densidad del material

Por lo tanto, la energía cinética de una partícula esférica viene dada por la relación:

$$E_c = \rho \cdot (2/3) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot v^2 \quad (3.3)$$

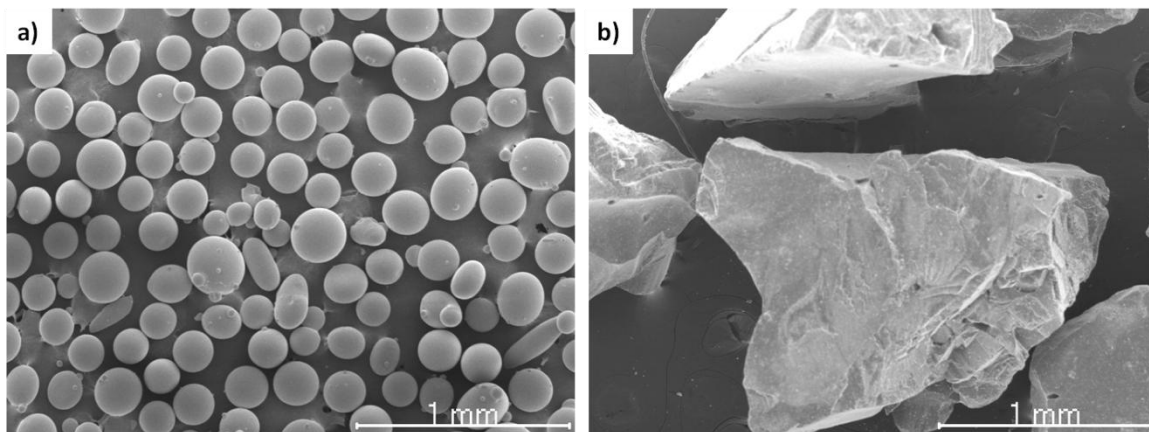


Fig. 3.2 Imágenes de las partículas utilizadas para llevar a cabo el granallado a) zircona, b) alúmina.

El cálculo de la energía cinética de las partículas de granallado es complejo debido a la cantidad de variables que entran en juego. En primer lugar, hay que considerar que no impacta una sola partícula sino un chorro de partículas de diferentes tamaños que habría que cuantificar. Las ecuaciones anteriores indican que la energía cinética del flujo de partículas puede sufrir variaciones significativas con pequeñas variaciones en las cantidades y dimensiones de dichas partículas. De hecho, considerándose que su velocidad, independiente de sus tamaños, se mantiene fija, se observa, a través de la relación anterior, que la disminución del radio de una partícula a la mitad de su valor inicial corresponde a una disminución de 8 veces su energía cinética. Por otro lado, reduciendo el tamaño aumenta la cantidad de partículas lanzadas en la misma proporción que disminuye su energía cinética [1]. Las partículas sufren una violenta desaceleración en el instante del impacto, transformando parte de la energía cinética en calor y parte en energía de deformación o de fractura, restando también una parte de energía cinética que no es transformada (algunas partículas sufren rebote). La eficiencia de la conversión de energía cinética en trabajo efectivo depende de factores relacionados con el ángulo de incidencia del chorro, las características de las partículas utilizadas, el tipo de material impactado, etc. Cuanto más perpendicular sea el chorro en relación a la superficie de trabajo, mayor será el componente de energía disponible para el trabajo efectivo. En este caso, el acabado superficial también será más áspero, ya que las partículas dispondrán de mayor energía para deformar la superficie, produciendo relieves más acentuados [1].

Por otra parte, hay que tener en cuenta la geometría de las partículas. Las de alúmina son angulares, a diferencia de las de zircona, que son esféricas. Las partículas esféricas viajan a menor velocidad a igualdad del resto de condiciones, lo que se atribuye a dos razones. La primera es que la irregularidad de la geometría de las partículas angulares implica que cada una, con un diámetro dado, puede tener menos masa que una esfera del mismo diámetro, por lo que puede tener un

mayor coeficiente de arrastre. La segunda es que al rebotar en las paredes del inyector, una partícula angular puede girar, dando lugar a un ángulo de rebote que puede ser menor que el de aproximación, lo que conduciría a una mayor aceleración a lo largo del inyector, y por ello a una mayor velocidad final, así como a una mayor energía de impacto [2]. Según esto, es de esperar que las partículas de alúmina impacten en la superficie con mayor energía cinética que las de zircona [3].

3.1.2.1 ACERO 316 LVM

La Tabla 3.1 resume los valores de R_a y R_z obtenidos por perfilometría mecánica. Como se explicó en la parte experimental, el proceso de granallado se realizó sobre superficies con acabado de lija fina de 2400, por lo que para conocer el incremento experimentado también se presentan los valores de rugosidad sobre superficies lijadas. A efectos comparativos se ha empleado como blanco una muestra pulida hasta sílice coloidal, cuyas medidas de R_a y R_z se muestran en la misma tabla. Las superficies de acero granalladas con partículas de alúmina (SG-Alúmina) presentan una rugosidad unas siete veces mayor que las granalladas con partículas de zircona (SG-Zircona) y ambas presentan mayor rugosidad que las muestras lijada y pulida.

Tabla 3.1 **Rugosidad (R_a y R_z), variación de masa por unidad de área geométrica (M) y variación de volumen (V), en las muestras de acero 316 LVM, pulidas, lijadas y granalladas con alúmina (SG-Alúmina) y zircona (SG-Zircona). (El signo negativo implica pérdida de masa y volumen, y el positivo ganancia).**

316 LVM	Pulido	Lijado a 2400	SG-Zircona	SG-Alúmina
R_a (μm)	$0,0059 \pm 0,0004$	$0,012 \pm 0,001$	$1,19 \pm 0,10$	$8,27 \pm 0,93$
R_z (μm)	$0,032 \pm 0,002$	$0,09 \pm 0,01$	$7,47 \pm 0,15$	$48,00 \pm 6,00$
M (g/cm^2)	-	-	$+0,60 \times 10^{-3}$	$-1,00 \times 10^{-3}$
V (cm^3)	-	-	$+0,60 \times 10^{-3}$	$-0,95 \times 10^{-3}$

Para determinar la cantidad de material erosionado como consecuencia de los tratamientos se calculó la variación de masa por unidad de área geométrica, M, y la pérdida de volumen, V, a partir de la densidad del acero (8 g cm^{-3}), Tabla 3.1. La ganancia de masa observada en la SG-Zircona se debe a las partículas que quedan adheridas a la superficie. Aunque en la SG-Alúmina también quedan partículas incrustadas, incluso en mayor proporción como se verá más adelante, la pérdida de material es mayor por lo que el balance total es negativo.

En la Fig. 3.3 se presentan las imágenes correspondientes a las probetas de acero: (a) pulida, (b) SG-Zircona y (c) SG-Alúmina. El cambio de coloración se debe a la variación del nivel de rugosidad, ya que las muestras granalladas, más rugosas, pierden el aspecto especular que posee la pulida. También se debe a los fragmentos de partículas que quedan incrustados, más visibles cuando son de alúmina (puntos brillantes) que cuando son de zircona.

La Fig. 3.4a revela que el sucesivo impacto con partículas de alúmina crea una erosión más severa que con partículas de zircona, Fig. 3.4c, lo que se evidencia por la presencia de cráteres de mayor tamaño. Las zonas brillantes que se observan en ambas imágenes de MEB corresponden a fragmentos de partículas de tamaño heterogéneo que quedan incrustadas en las superficies. Al

tratarse de partículas no conductoras, es frecuente la generación de descargas durante el barrido del haz. Para poder analizar mejor las superficies se recurrió a los electrones retrodispersados, Fig. 3.4b y 3.4d. En estas imágenes se observan zonas oscuras, con un menor número atómico medio, que son las correspondientes a los fragmentos de partículas cerámicas. Los fragmentos más grandes de alúmina que quedan incrustados, Fig. 3.4b, tienen un tamaño de unas 50 μm , mayor que los de zircona, Fig. 3.4d, de unas 10 μm , que parecen estar deformados plásticamente sobre la superficie.

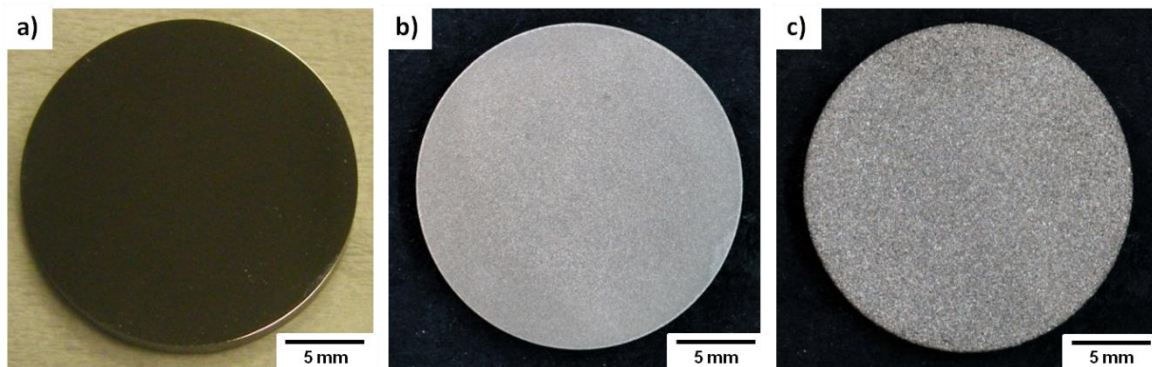


Fig. 3.3 Discos de acero 316 LVM (a) pulido, (b) SG-Zircona y (c) SG-Alúmina.

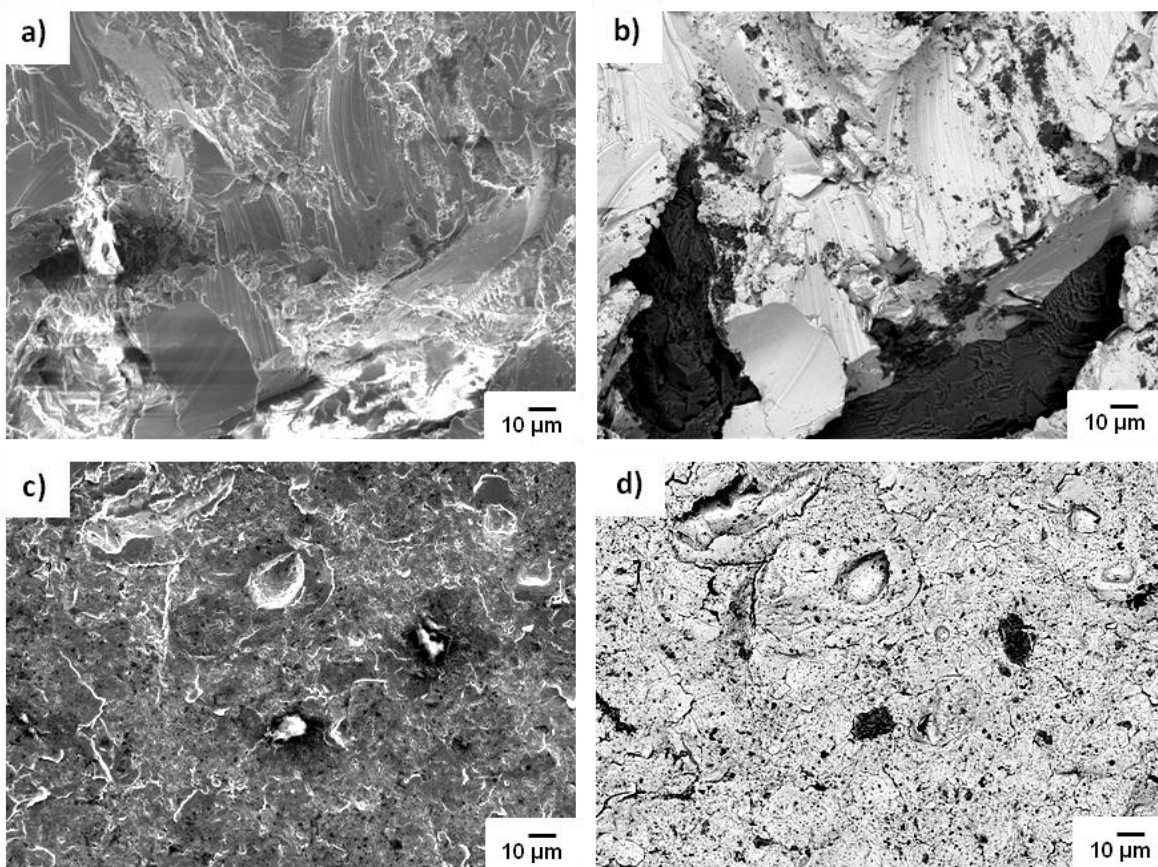


Fig. 3.4 Imágenes de (a, c) electrones secundarios y (b, d) electrones retrodispersados, de las superficies del 316 LVM procesadas con partículas de (a, b) alúmina y (c, d) zircona.

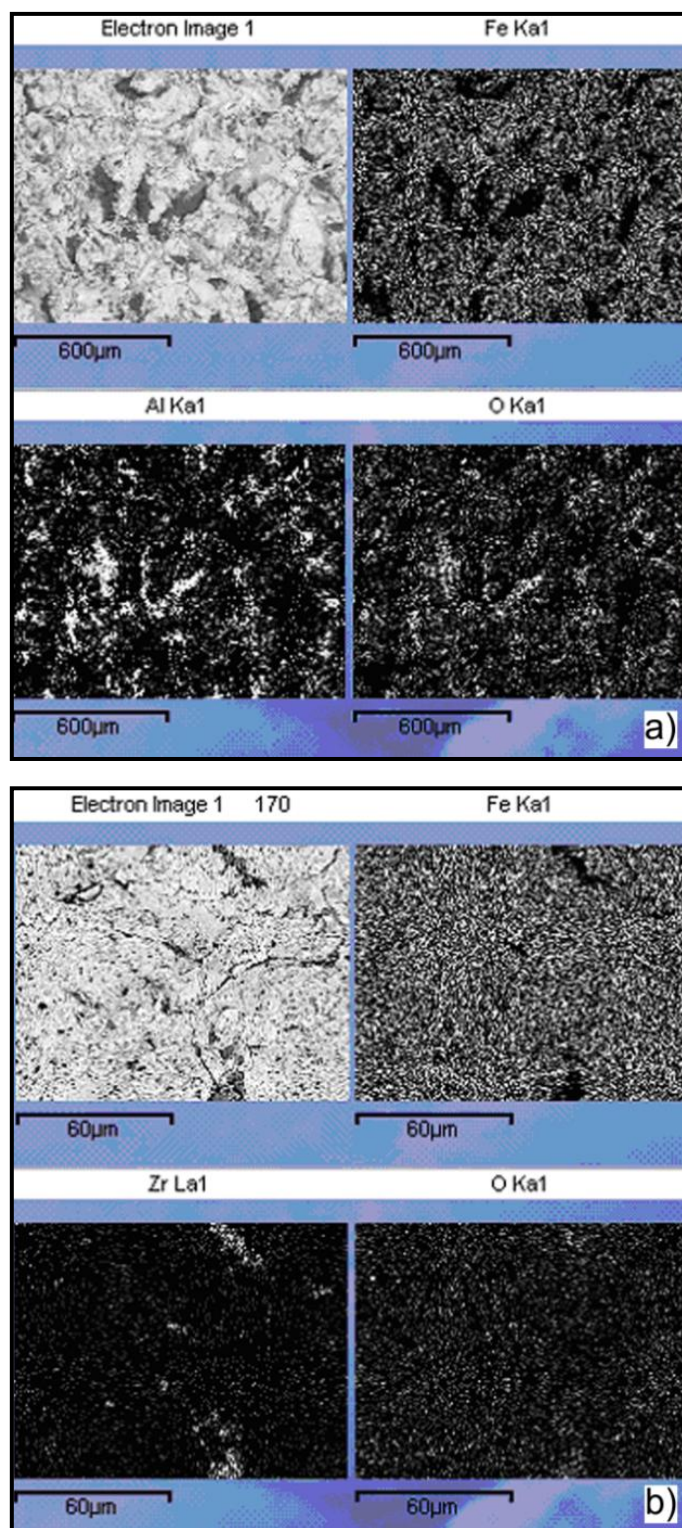


Fig. 3.5 Mapas de distribución de elementos obtenidos mediante EDX en la superficie del 316 LVM (a) SG-Alúmina, (b) SG-Zircona.

La composición de las partículas incrustadas se confirmó mediante EDX. La Fig. 3.5 presenta el mapa de distribución de elementos en el cual se constata la existencia de aluminio y oxígeno, asociados a la alúmina, Fig. 3.5a, y zirconio y oxígeno, asociados a la zircona, Fig. 3.5b. Sin embargo, la cuantificación directa mediante EDX no es fácil, ya que las partículas pequeñas son

difíciles de diferenciar del material [4]. Por esta razón se emplearon patrones de difracción de rayos X, tanto para detectar como para cuantificar la contaminación con partículas, aplicando los métodos de barrido θ - 2θ e incidencia rasante.

La Fig. 3.6 presenta los diagramas de DRX obtenidos mediante barrido θ - 2θ donde los picos representados en azul corresponden a los medidos por el equipo y los picos en rojo a los teóricos. El desplazamiento de los picos medidos respecto a los calculados se debe a la presencia de defectos de apilamiento. El análisis del diagrama de la muestra pulida, Fig. 3.6a, permite identificar los picos de difracción correspondientes a la fase γ -austenita (en verde) con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC) y parámetro de red $a = 3,602 \text{ \AA}$. El análisis por el método Rietveld muestra un 100% de esta fase. El diagrama de difracción de la SG-Zircona, Fig. 3.6b, presenta además picos poco intensos (en azul claro) correspondientes a la estructura monoclinica típica de la zircona, ZrO_2 , con parámetros de red $a = 5,112 \text{ \AA}$, $b = 5,208 \text{ \AA}$, $c = 5,366 \text{ \AA}$. Por último, el diagrama de la SG-Alúmina, Fig. 3.6c, contiene picos (en azul claro) correspondientes a la estructura trigonal (tipo corindón) con parámetros de red $a = 4,750 \text{ \AA}$, $c = 13,048 \text{ \AA}$, que se asocian a la presencia de alúmina, Al_2O_3 . El análisis cuantitativo por el método Rietveld revela la presencia de una mayor proporción de partículas de alúmina que de zircona, Tabla 3.2, tanto con barrido θ - 2θ como con incidencia rasante.

Así mismo, mediante DRX se determinó la deformación plástica superficial (ϵ) de cada muestra a partir de la medida de la anchura de los picos de difracción a la mitad de su altura (FWHM), la cual representa, principalmente, la densidad de dislocaciones introducidas en el material, a la que podría contribuir el afino de grano inducido bajo la superficie, obteniéndose para la pulida un valor muy pequeño ($\epsilon \sim 0,00027$). Las muestras granalladas presentan diagramas de difracción en los que, en detalle (Fig. 3.6b y 3.6c (zoom)), se observa que los picos correspondientes a la fase γ -austenita están ensanchados respecto de los de la muestra pulida, lo que indica que el granallado induce un importante aumento de la deformación ($\epsilon \sim 0,0024$ en la SG-Zircona y $\epsilon \sim 0,0027$ en la SG-Alúmina). Para una mejor visualización de este aumento, los valores de ϵ se presentan en el diagrama de barras de la Fig. 3.7.

Por otro lado, se calcularon las tensiones residuales utilizando el procedimiento del “ $\text{sen}^2\psi$ ”, ajustando por mínimos cuadrados a una función de Pearson, en la muestra pulida se obtuvo una tensión pequeña y uniforme de $-111,0 \pm 24,9 \text{ MPa}$, mientras que en la muestra granallada con zircona la tensión obtenida fue de $-497,4 \pm 49,9 \text{ MPa}$, lo que indica que el procesado indujo elevadas tensiones residuales de compresión. En la Fig. 3.8 se presenta el ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la SG-Zircona. En el caso de la SG-Alúmina, la mayor cantidad de partículas incrustadas dio lugar al solapamiento entre picos de difracción correspondientes al Al_2O_3 y a la fase γ -austenita, lo que no hizo posible la determinación de las tensiones residuales mediante esta técnica.

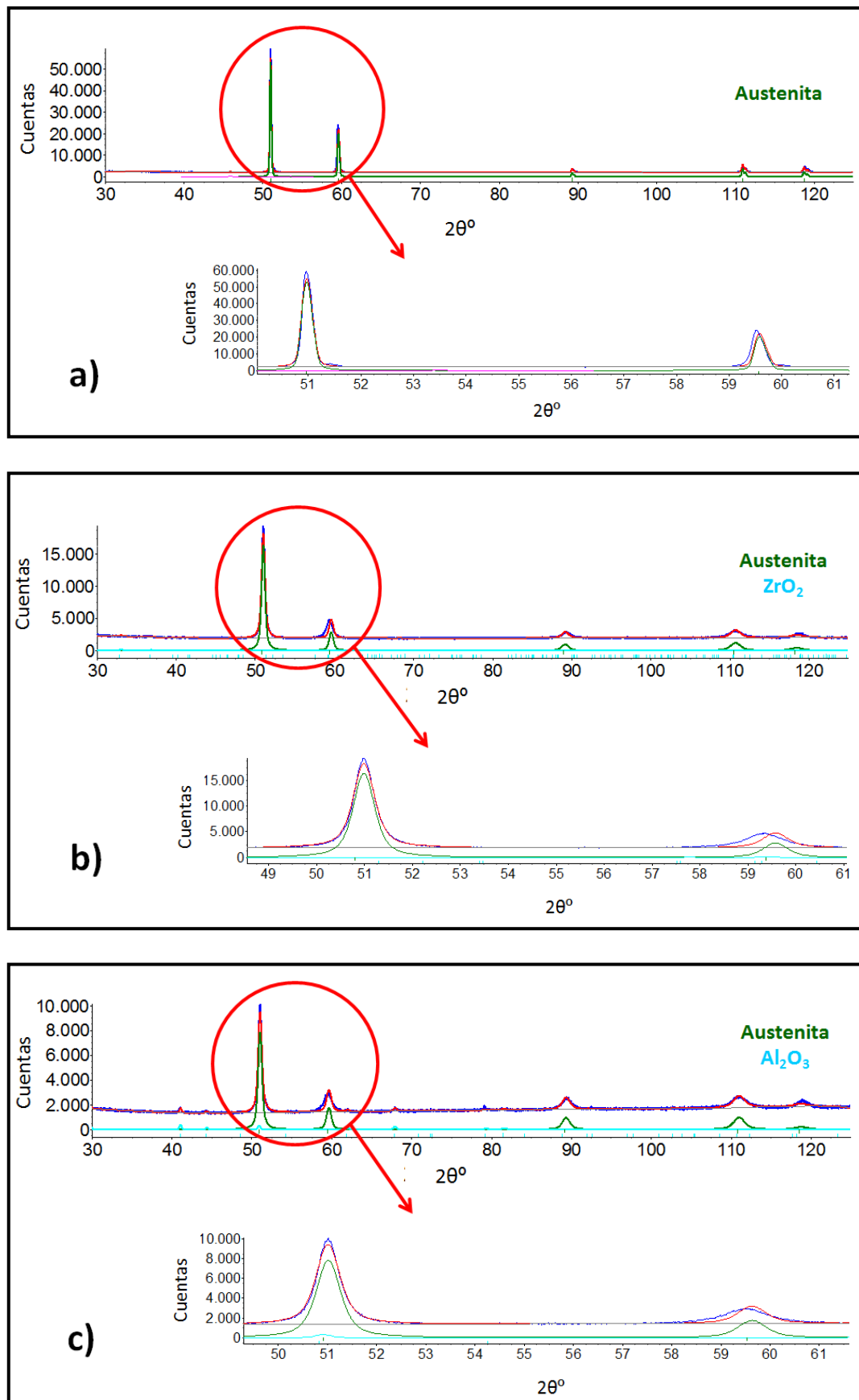
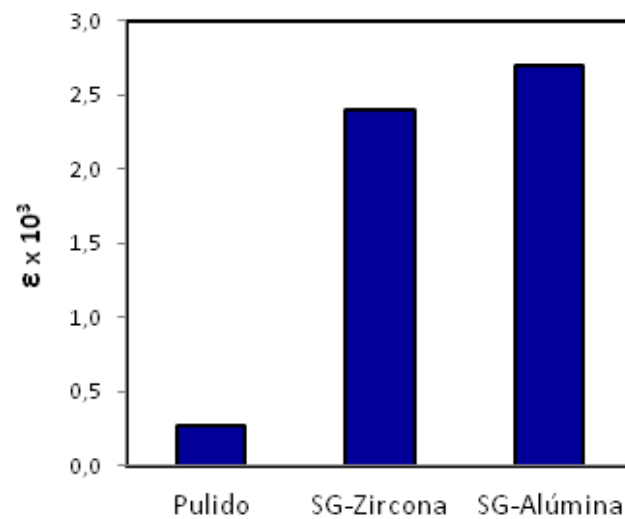
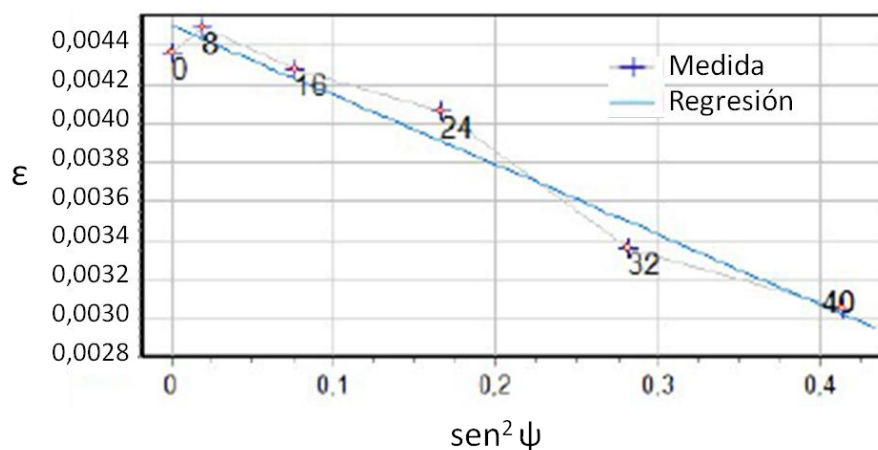


Fig. 3.6 Diagramas de DRX de la superficie del 316 LVM (a) pulida, (b) SG-Zircona, (c) SG-Alúmina (con barrido θ - 2θ).

Tabla 3.2 Porcentaje de cada fase en las superficies del 316 LVM (pulida, SG-Zircona y SG-Alúmina)

Composición (% masa)		Fase γ	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Barrido $\theta - 2\theta$	Pulida	100	-	-
	SG-Zircona	98,6	1,4	-
	SG-Alúmina	90,1	-	9,9
Incidencia rasante	Pulida	100	-	-
	SG-Zircona	94,3	5,7	-
	SG-Alúmina	87,4	-	12,6

Fig. 3.7 Deformación de la fase γ del 316LVM en las muestras pulida, SG-Zircona y SG-Alúmina.

Material	hkl	λ	2θ	ν	E (MPa)
316	311	Co-K α 1	111,305	0,32	183200

Fig. 3.8 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en el 316 LVM granallado con partículas de zircona.

En las imágenes MEB de la sección transversal de las muestras granalladas se observa que el perfil de la superficie es más abrupto y con surcos más profundos en la SG-Alúmina, Fig. 3.9a, que en la SG-Zircona, Fig. 3.9b, lo que concuerda con los resultados de perfilometría, Tabla 3.1. Además, en la parte más cercana a la superficie granallada con alúmina se aprecian zonas oscuras que corresponden a partículas que quedaron incrustadas. Ambas muestras presentan un gradiente en el tamaño de grano y, aunque los límites no están bien definidos, se distinguen tres zonas cuya profundidad varía en función de las partículas con las que se procesa. La zona A está caracterizada por una microestructura ultrafina ($\sim 30 \mu\text{m}$ en profundidad en el caso de SG-Alúmina y $\sim 15 \mu\text{m}$ en el caso de SG-Zircona) muy deformada, por lo que la cuantificación mediante intercepción lineal del tamaño de los granos lleva asociada un error experimental alto. Dentro de esta zona pueden detectarse áreas con granos de tamaño que puede alcanzar los 500 nm (1) y otras con granos por debajo de los 100 nm (2), Fig. 3.10, concordando con estudios previos [5]. La zona B ($\sim 100 \mu\text{m}$ en profundidad para SG-Alúmina y $\sim 50 \mu\text{m}$ para SG-Zircona) presenta también granos muy deformados. Si se observa con más detalle, Fig. 3.11, se aprecian unas líneas muy finas y paralelas, que podrían corresponder a maclas y/o martensita inducidas por deformación [5-6]. En la tercera zona y más profunda (zona C) se ven los granos menos deformados y con tamaños próximos a los del material de partida. Los granos ya no se ven alterados a profundidades mayores de $200 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$ para SG-Alúmina y SG-Zircona, respectivamente, presentando un tamaño medio de $25 \mu\text{m}$ que corresponde al del material no afectado por el granallado.

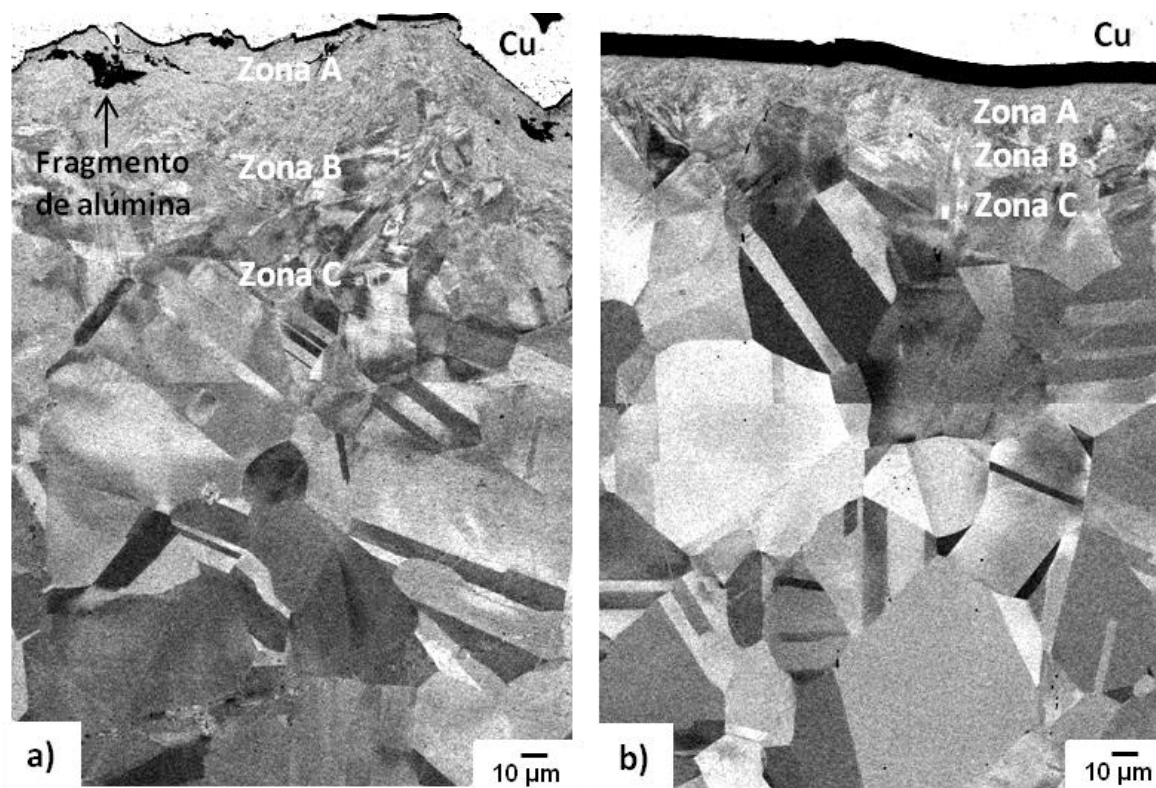


Fig. 3.9 Imágenes MEB de la sección transversal del 316 LVM granallado (a) SG-Alúmina, (b) SG-Zircona.

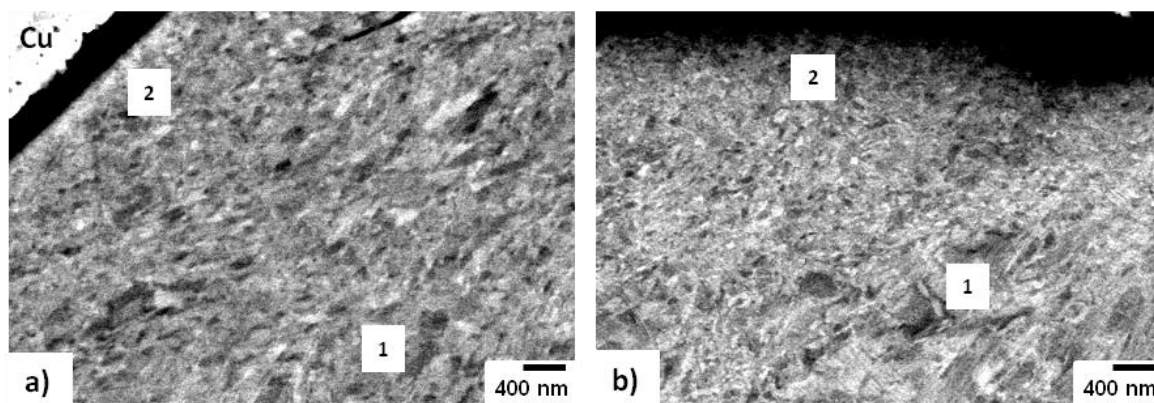


Fig. 3.10 Detalle de la zona A de la sección transversal del 316 LVM granallado (a) SG-Alúmina, (b) SG-Zircona.

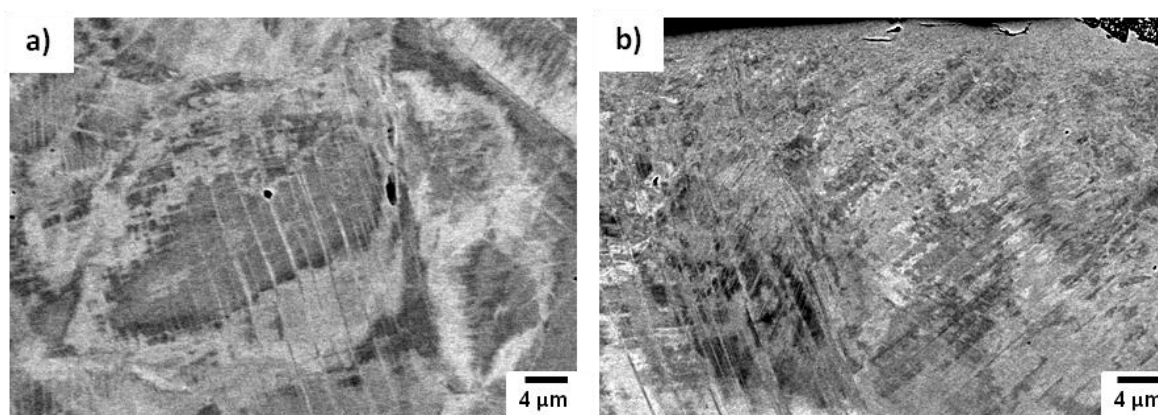


Fig. 3.11 Detalle de la zona B de la sección transversal del 316 LVM granallado (a) SG-Alúmina, (b) SG-Zircona.

3.1.2.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

La Tabla 3.3 resume los parámetros R_a y R_z , que caracterizan la topografía superficial. De la misma manera que en el caso del 316 LVM, el granallado del Ti6Al4V se realizó sobre superficies lijadas a 2400. La muestra tratada con partículas de alúmina presenta una rugosidad unas cinco veces mayor que con partículas de zircona y ambas presentan mayor rugosidad que las muestras lijada y pulida hasta sílice coloidal empleadas como referencia.

Tabla 3.3 Valores de rugosidad (R_a y R_z), variación de masa por unidad de área geométrica (M) y variación de volumen (V) en las muestras de Ti6Al4V pulidas, lijadas y granalladas (SG-Alúmina y SG-Zircona)

Ti6Al4V	Pulido	Lijado a 2400	SG-Zircona	SG-Alúmina
R_a (μm)	$0,006 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$	$0,95 \pm 0,04$	$5,13 \pm 0,45$
R_z (μm)	$0,031 \pm 0,003$	$0,32 \pm 0,04$	$6,84 \pm 0,06$	$29,00 \pm 3,03$
M (g/cm^2)	-	-	$-0,07 \times 10^{-3}$	$-0,70 \times 10^{-3}$
V (cm^3)	-	-	$-0,11 \times 10^{-3}$	$-1,18 \times 10^{-3}$

Para determinar la cantidad de material erosionado se calculó la variación de masa por unidad de área geométrica, M , y la pérdida de volumen, V , a partir de la densidad del Ti6Al4V ($4,5 \text{ g cm}^{-3}$). Los resultados, mostrados en la Tabla 3.3, ponen de manifiesto el carácter más abrasivo de las partículas de alúmina.

Las Fig. 3.12a y 3.12c de electrones secundarios revelan que el granallado con partículas de alúmina y zircona causan una erosión severa y la deformación plástica de la superficie. Igual que en el 316 LVM, fragmentos de partículas cerámicas, que corresponden a las zonas brillantes de las imágenes de electrones secundarios y a las oscuras de las de retrodispersados, Fig. 3.12b y 3.12d, quedaron incrustados, encontrándose fragmentos con tamaños de hasta $\sim 10\ \mu\text{m}$ y $\sim 50\ \mu\text{m}$, para los de zircona y alúmina, respectivamente.

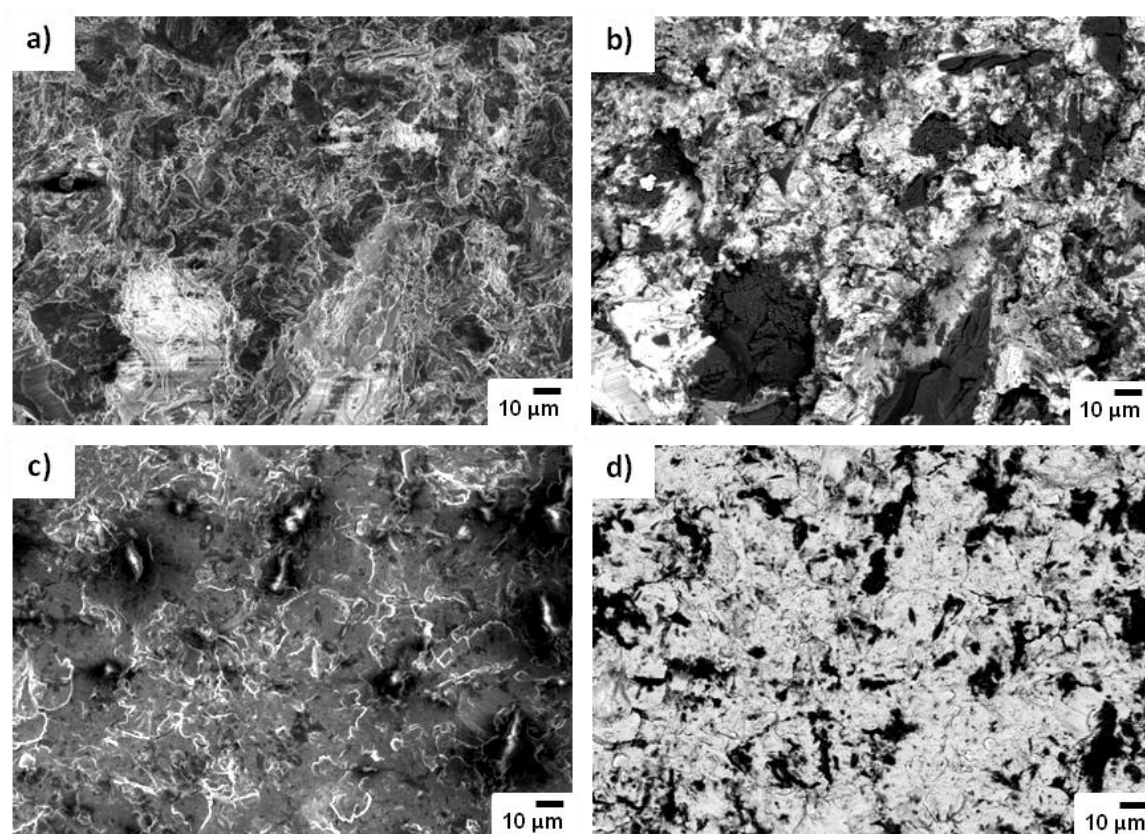


Fig. 3.12 Imágenes de (a, c) electrones secundarios y (b, d) electrones retrodispersados, de las superficies Ti6Al4V (a, b) SG-Alúmina, y (c, d) SG-Zircona.

Para la cuantificación de los fragmentos de partículas se emplearon patrones de DRX. Los diagramas obtenidos con barrido θ - 2θ para las muestras pulidas y granalladas presentan los picos que corresponden a las estructuras cristalinas de las fases α (hexagonal compacta, HC), con parámetros de red $a = 2,927\ \text{\AA}$ y $c = 4,671\ \text{\AA}$, y β (cúbica centrada, CC), con parámetro de red $a = 3,204\ \text{\AA}$, Fig. 3.13a. Además, para las muestras SG-Zircona y SG-Alúmina, se obtuvieron los picos correspondientes a la estructura monoclinica de la zircona (ZrO_2) y la trigonal de la alúmina (Al_2O_3), Fig. 3.13b y 3.13c. El análisis cuantitativo por el método Rietveld derivado de los diagramas de difracción realizando tanto barrido θ - 2θ como incidencia rasante, revela la presencia de una mayor fracción en masa de partículas de alúmina que de zircona. La Tabla 3.4 muestra los porcentajes de cada fase presente en las superficies.

Por otro lado, se determinó la deformación plástica superficial (ε) a partir de la medida de la anchura de los picos de difracción, que claramente ensanchan después del proceso de granallado, lo que indica un aumento de la deformación. En el diagrama de barras de la Fig. 3.14 se representa ε para las fases α y β en función de la condición (pulida, SG-Zircona y SG-Alúmina), observándose un aumento de ε mayor para la fase β que para la fase α , después de procesar con ambos tipos de partículas.

Igual que ocurría en el 316 LVM, la alta cantidad de partículas de alúmina incrustadas en la superficie, que en el Ti6Al4V se encuentra en mucha mayor proporción, impidió la determinación de las tensiones residuales mediante DRX. En el caso de la SG-Zircona, la menor cantidad de partículas incrustadas permitió determinar las tensiones mediante el procedimiento del “ $\sin^2\psi$ ”, ajustando por mínimos cuadrados a una función de Pearson, Fig. 3.15, obteniéndose un valor de tensión residual de compresión de $-965,7 \pm 11,6$ MPa.

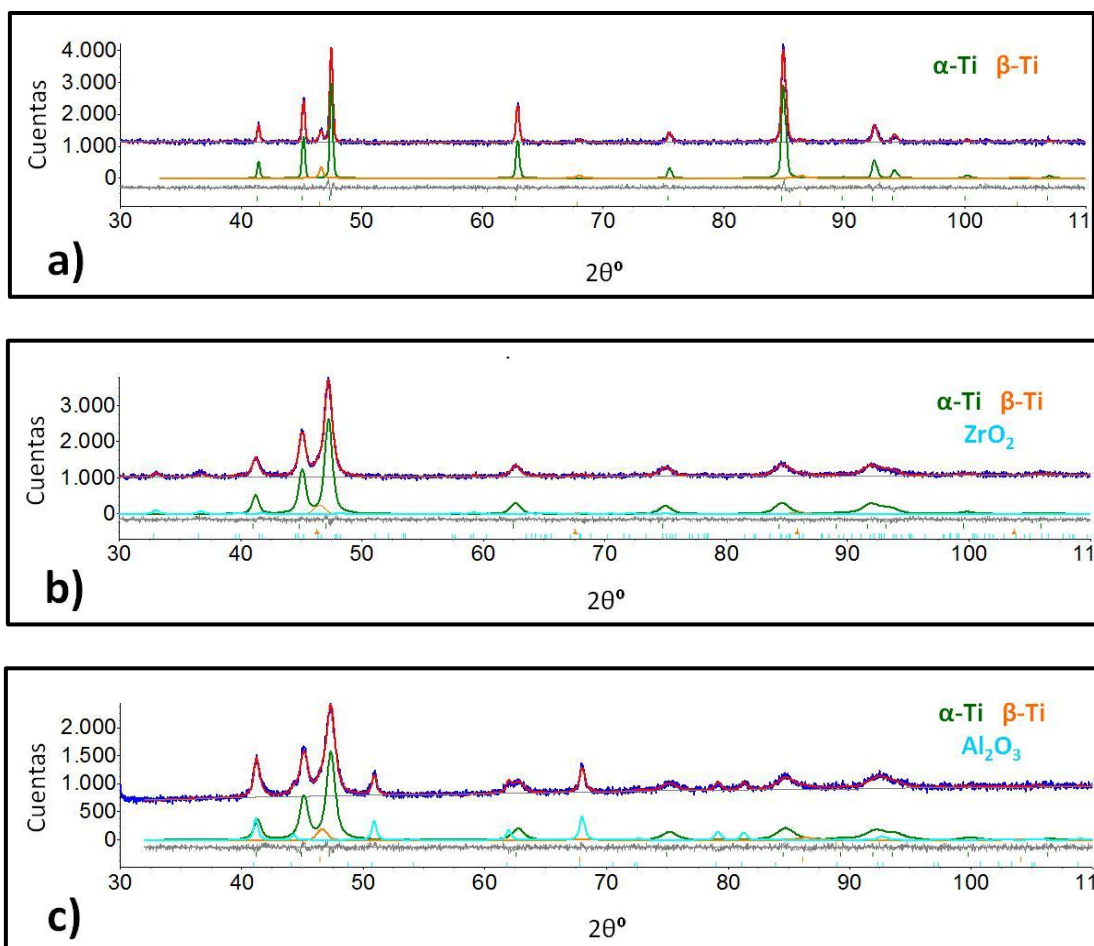
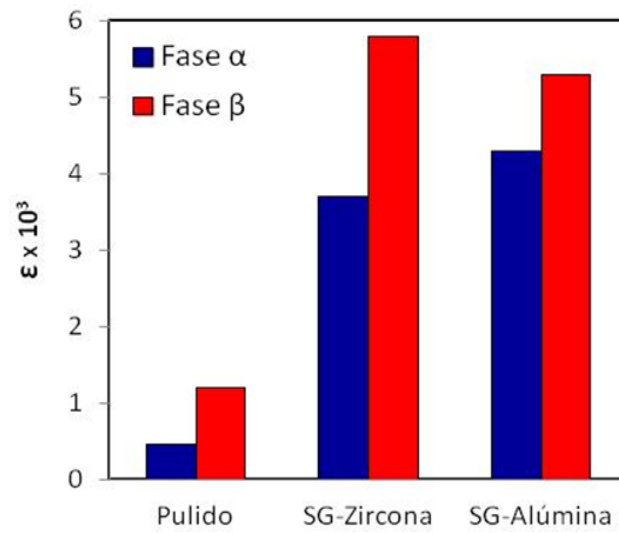
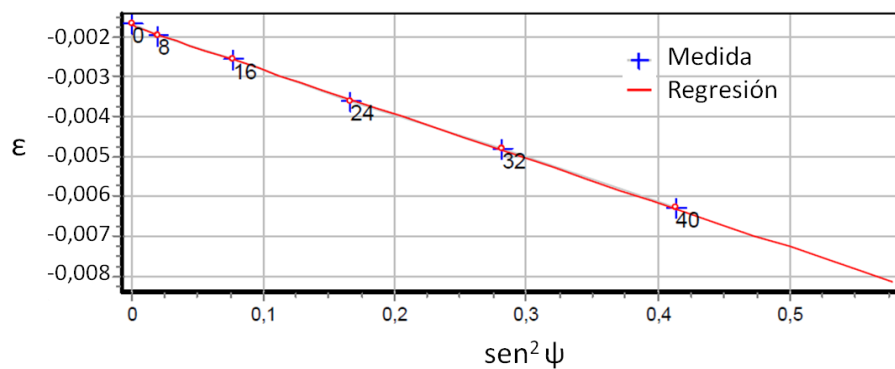


Fig. 3.13 Diagramas de DRX de las superficies de Ti6Al4V (a) pulida, (b) SG-Zircona y (c) SG-Alúmina.

Tabla 3.4 Porcentaje de cada fase presente en las superficies de Ti6Al4V (pulidas y granalladas).

COMPOSICIÓN (% masa)		Fase α	Fase β	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
BARRIDO 0 - 20	Pulido	86,1	13,9	--	--
	SG-Zircona	78,1	12,4	9,5	--
	SG-Alúmina	32,4	4,9	--	62,7
INCIDENCIA RASANTE	Pulido	86,8	13,2	-	-
	SG-Zircona	61,0	11,9	27,1	-
	SG-Alúmina	11,7	1,9	-	86,4

Fig. 3.14 Deformación de las fases α y β del Ti6Al4V en las muestras pulida, SG-Zircona y SG-Alúmina.

Material	hkl	λ	2θ	ν	E (MPa)
Ti	203	0,178897 (Co)	129,51	0,32	114943

Fig. 3.15 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en el Ti6Al4V granallado con partículas de zircona.

La microestructura de las secciones transversales de las muestras granalladas fue analizada mediante electrones secundarios y retrodispersados. Igual que en el caso del 316 LVM, en la muestra procesada con partículas de alúmina, Fig. 3.16a, se observa un perfil más abrupto y con más intrusiones que en la procesada con zircona, Fig. 3.16c, y claramente se diferencia un fragmento de partícula que alcanza una profundidad de unas 10 μm . En la SG-Zircona es más difícil encontrar dichas incrustaciones y las que se hallan alcanzan profundidades inferiores. Las imágenes de las Fig. 3.16b y 3.16d revelan la microestructura bifásica $\alpha + \beta$ del Ti6Al4V. El análisis comparativo de la zona interior de la probeta no afectada por el granallado y la zona justo por debajo de las superficies granalladas evidencia dos diferencias significativas. La primera se refiere a la fase β , que ha experimentado un achatamiento bajo la superficie que denota una región severamente deformada de 10 μm de espesor, aproximadamente. La segunda es referente a la fase α , que presenta una estructura de granos ultrafinos y deformados cuyo tamaño es difícil cuantificar debido a su gran deformación, pero podría estar en torno a los 100 nm, Fig 3.17. La siguiente zona, hasta 20 y 30 μm de profundidad, para las muestras SG-Zircona y SG-Alúmina, respectivamente, revela un aumento gradual del tamaño de grano de la fase α , Fig. 3.16. Los cambios en la morfología de la fase β claramente indican que esta región ha sido también deformada. Por debajo de esta zona, el material ya no se ve afectado por el granallado.

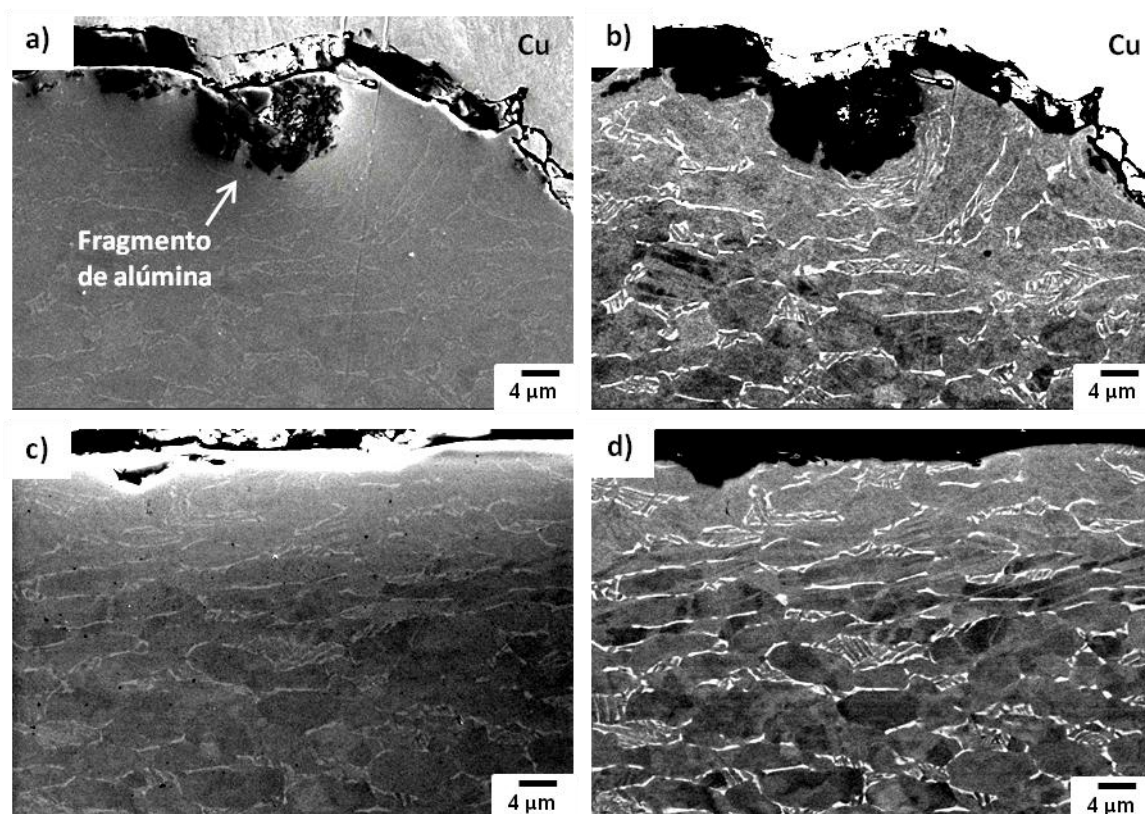


Fig. 3.16 Imágenes de (a, c) electrones secundarios y (b, d) electrones retrodispersados de las secciones transversales del Ti6Al4V granallado (a, b) SG-Alúmina, y (c, d) SG-Zircona.

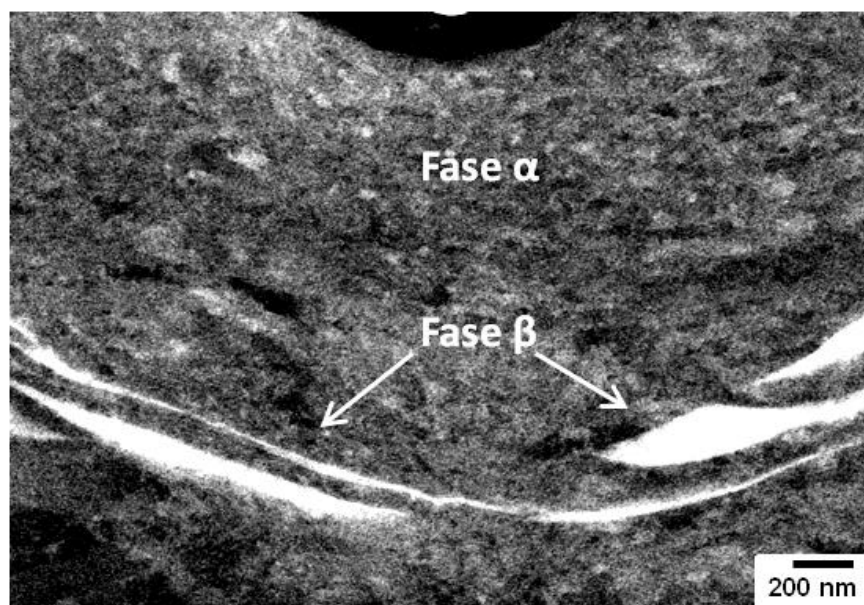


Fig. 3.17 Detalle de la zona justo debajo de la superficie del Ti6Al4V granallada con zircona.

3.1.3 Materiales granallados y tratados térmicamente

3.1.3.1 ACERO 316 LVM

Las imágenes de las Fig. 3.18 y 3.19 muestran el aspecto superficial de las probetas de acero granalladas, antes y después de los tratamientos térmicos, en las que se observa un cambio de coloración como consecuencia de la generación de una capa de óxido sobre la superficie [7]. Las muestras granalladas con partículas de alúmina adquieren un tono azulado, Fig. 3.18, mientras que las granalladas con zircona cambian hacia un gris más oscuro, Fig. 3.19.

Las medidas de perfilometría mecánica no evidencian ningún cambio de rugosidad en la muestra pulida ni en las granalladas después de los tratamientos térmicos y estas tampoco experimentan variaciones significativas de masa o volumen. Sin embargo, en las imágenes de MEB, se observan cambios en la topografía. La Fig. 3.20a presenta una imagen de electrones retrodispersados del 316 LVM pulido, que se toma como referencia. En ella se aprecian los diferentes granos de tamaño homogéneo de $\sim 25 \mu\text{m}$ de media. La Fig. 3.20b muestra una imagen de electrones secundarios de la misma aleación después de haber sido tratada a $700^\circ\text{C} / 1\text{h}$ en la que se observan zonas claras de tamaño homogéneo de unas $25 \mu\text{m}$ delimitadas por líneas oscuras. El tamaño de las zonas claras coincide aproximadamente con el de los granos de la superficie pulida sin tratamiento térmico y las líneas oscuras coinciden con las fronteras de grano, lo que significa que el óxido formado como consecuencia del tratamiento térmico podría estar creciendo dentro de los granos a distinta velocidad que en las fronteras de grano. La Fig. 3.20c, muestra un detalle de un área representativa de la zona clara, en la que se observa la morfología del óxido formado.

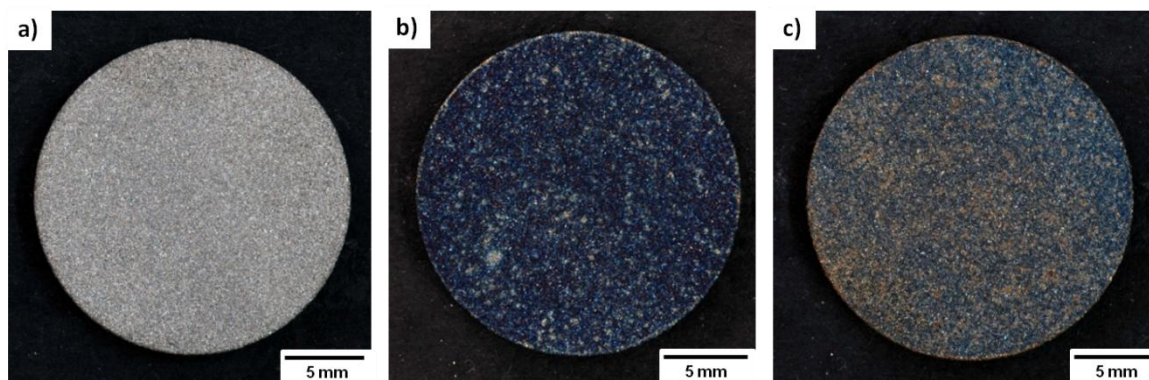


Fig. 3.18 Discos de 316 LVM granallados con partículas de alúmina (a) sin tratamiento térmico (b) con 700°C / 2 min, (c) con 700°C / 1h.

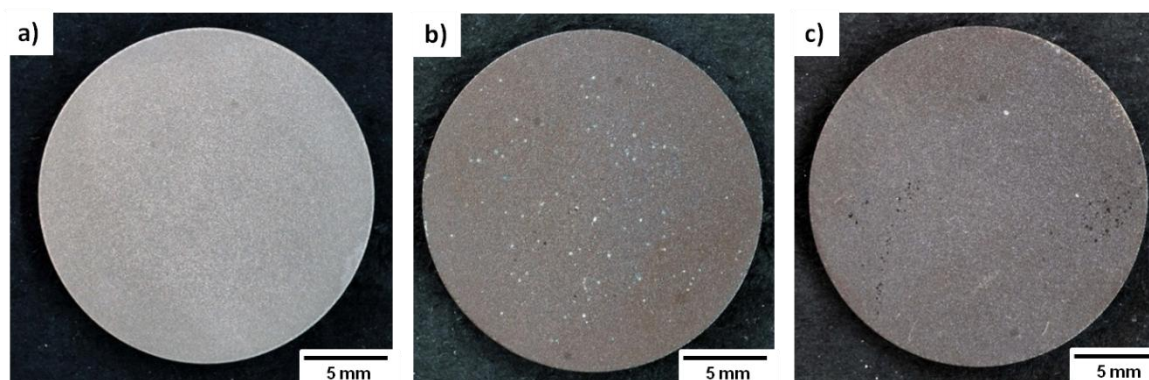


Fig. 3.19 Discos de 316 LVM granallados con partículas de zircona (a) sin tratamiento térmico (b) con 700°C / 2 min, (c) con 700°C / 1h.

Cuando se observan las muestras granalladas con alúmina y zircona a bajos aumentos, Fig 3.21 y 3.22, respectivamente, no parecen presentar cambios en la topografía después de los tratamientos térmicos, en relación con las muestras sin tratar, sección 3.1.1.1. Sin embargo, cuando se analizan las superficies en más detalle, Fig. 3.23, se observa la aparición de cristales submicrométricos correspondientes al óxido formado durante el tratamiento. Estos cristales adquieren una morfología facetada en la SG-Alúmina de tamaño homogéneo de aproximadamente 500 nm que crecen sobre la superficie del acero, Fig. 3.23a. Dado su pequeño tamaño, no fue posible determinar su composición mediante EDX. Las superficies granalladas con zircona muestran los cristales submicrométricos menos facetados, Fig. 3.23b.

Por otro lado, mediante DRX (barrido θ - 2θ), Fig. 3.24 y 3.25, se determinó la presencia de las distintas fases de las muestras tratadas térmicamente. Como con barrido θ - 2θ no se detectaron picos de difracción correspondientes a los óxidos, dado el pequeños espesor de la capa formada, se recurrió a las medidas con incidencia rasante, Fig. 3.26 y 3.27, observándose la presencia del óxido de hierro, Fe_2O_3 (hematita), en las dos muestras granalladas después de 1 hora de tratamiento térmico y de 2 min en el caso de la SG-Zircona, Tabla 3.5. En las muestras pulidas se detectaron óxidos mixtos de hierro y cromo después de 1 hora (11,3% de FeCr_2O_4 y 6,9% de $\text{Cr}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$), además de un 34,2% de Fe_2O_3 .

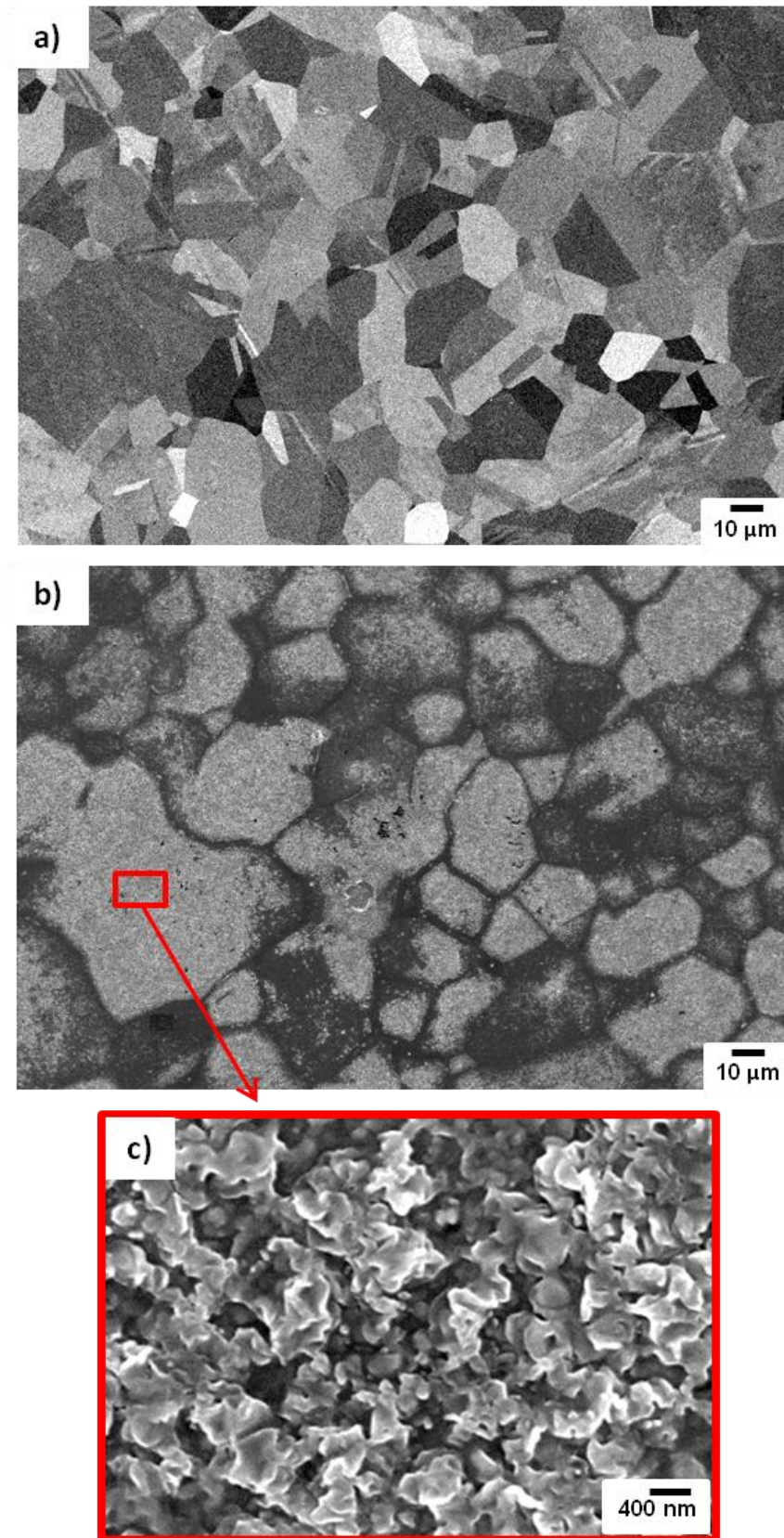


Fig. 3.20 Imágenes MEB de las superficies del acero 316 LVM (a) pulida (electrones retrodispersados), (b) pulida + 700°C / 1h (electrones secundarios), (c) detalle de (b).

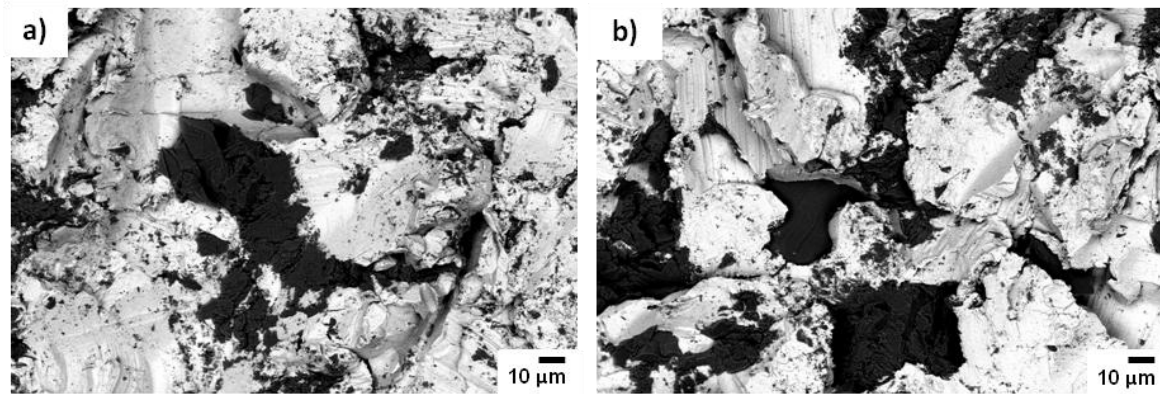


Fig. 3.21 Imágenes de electrones retrodispersados de las superficies del 316 LVM, SG-Alúmina (a) 700°C / 2min, (b) 700°C / 1h.

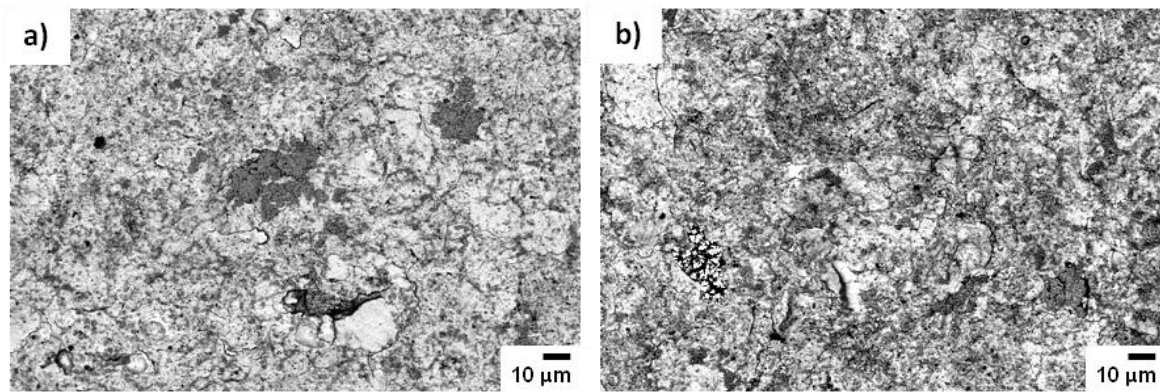


Fig. 3.22 Imágenes de electrones retrodispersados de las superficies del 316 LVM, SG-Zircona (a) 700°C / 2min, (b) 700°C / 1h.

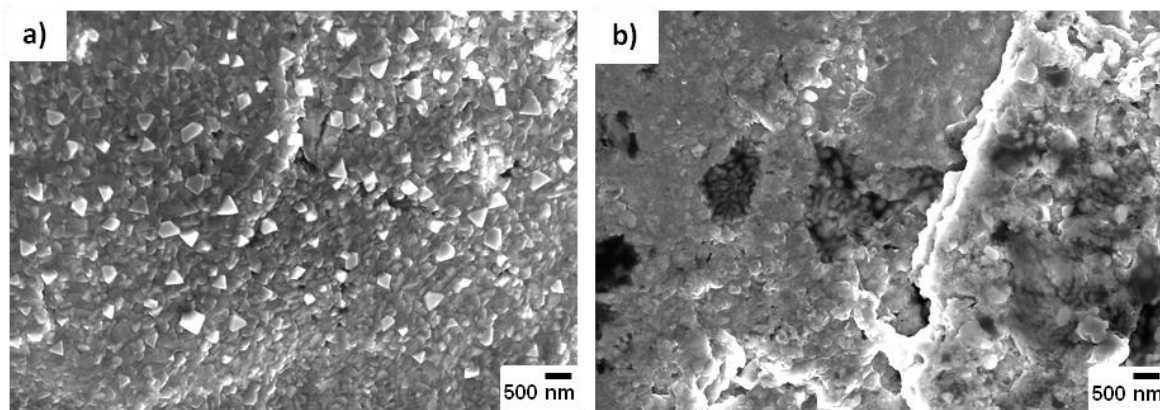


Fig. 3.23 Detalle de una zona de las imágenes de electrones secundarios de las superficie del 316 LVM (a) SG-Alúmina y (b) SG-Zircona, después del tratamiento de 700°C / 1h.

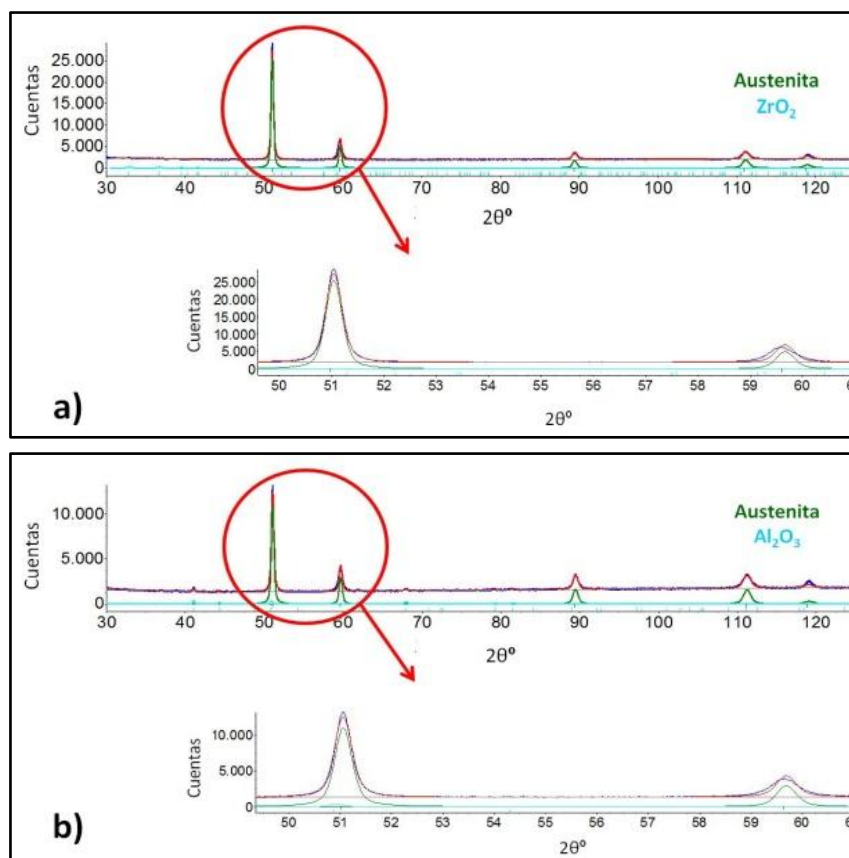


Fig. 3.24 Diagramas de DRX (barrido θ - 2θ) de las superficies del 316 LVM (a) SG-Zircona + 700°C/2min, (b) SG-Alúmina + 700°C/2min.

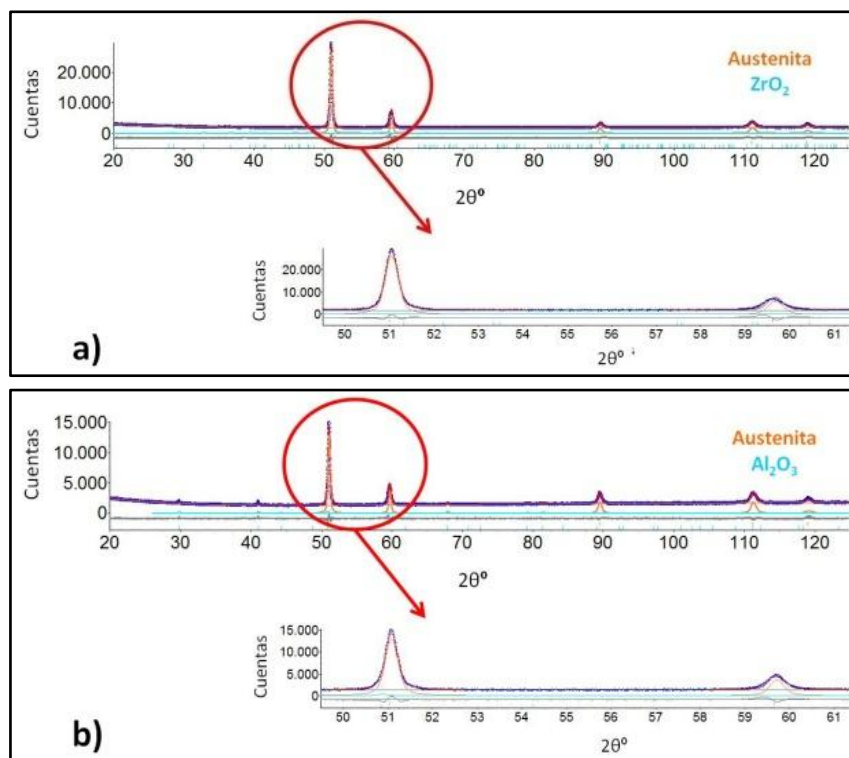


Fig. 3.25 Diagramas de DRX (barrido θ - 2θ) de las superficies del 316 LVM (a) SG-Zircona + 700°C/1h, (b) SG-Alúmina + 700°C/1h.

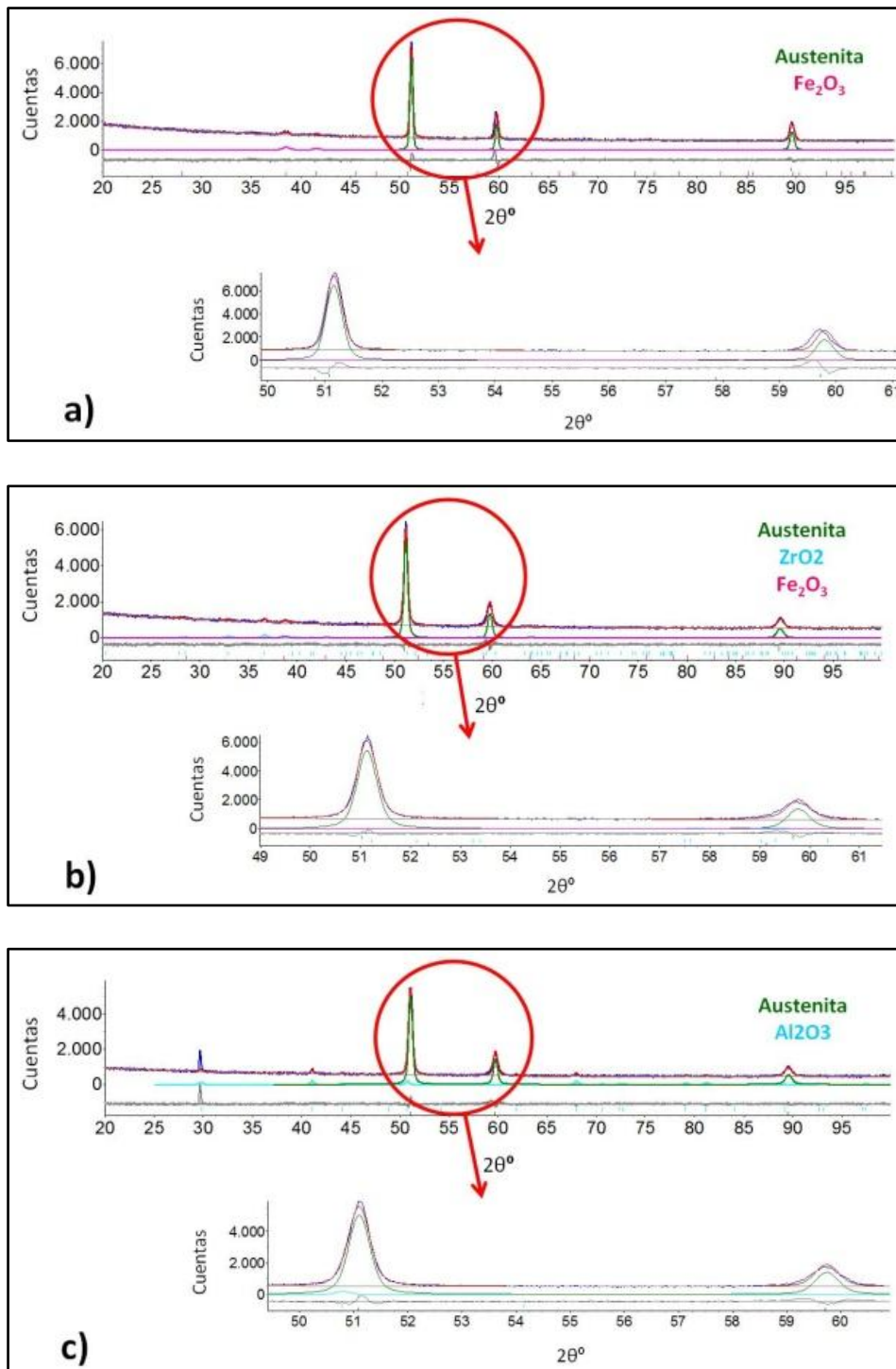


Fig. 3.26 Diagramas de DRX (incidencia rasante) de las superficies del 316 LVM (a) pulida con 700°C/2min (b) SG-Zircona con 700°C/2min, (c) SG-Alúmina con 700°C/2min.

Para obtener una información más detallada sobre la composición de la capa de óxido, se recurrió a las medidas de XPS en las muestras granalladas y tratadas a 700°C / 2 min. En la Tabla 3.6 se presenta la composición en porcentaje atómico de elemento en estas superficies. Se observa que el contenido en Fe es menor del esperado, habida cuenta de la formación de un 6-8 % de Fe₂O₃ detectado mediante DRX y, además, se obtiene un porcentaje relativamente alto de Cr, lo que

significa que, igual que en las muestras pulidas, se podría haber formado un óxido mixto de hierro y cromo. En el caso de la muestra SG-Alúmina la composición superficial es diferente, presentando un mayor contenido en Cr y Mn y un menor contenido en Fe. La SG-Zircona además presenta una mínima cantidad de Mo y en ningún caso se detectó Ni.

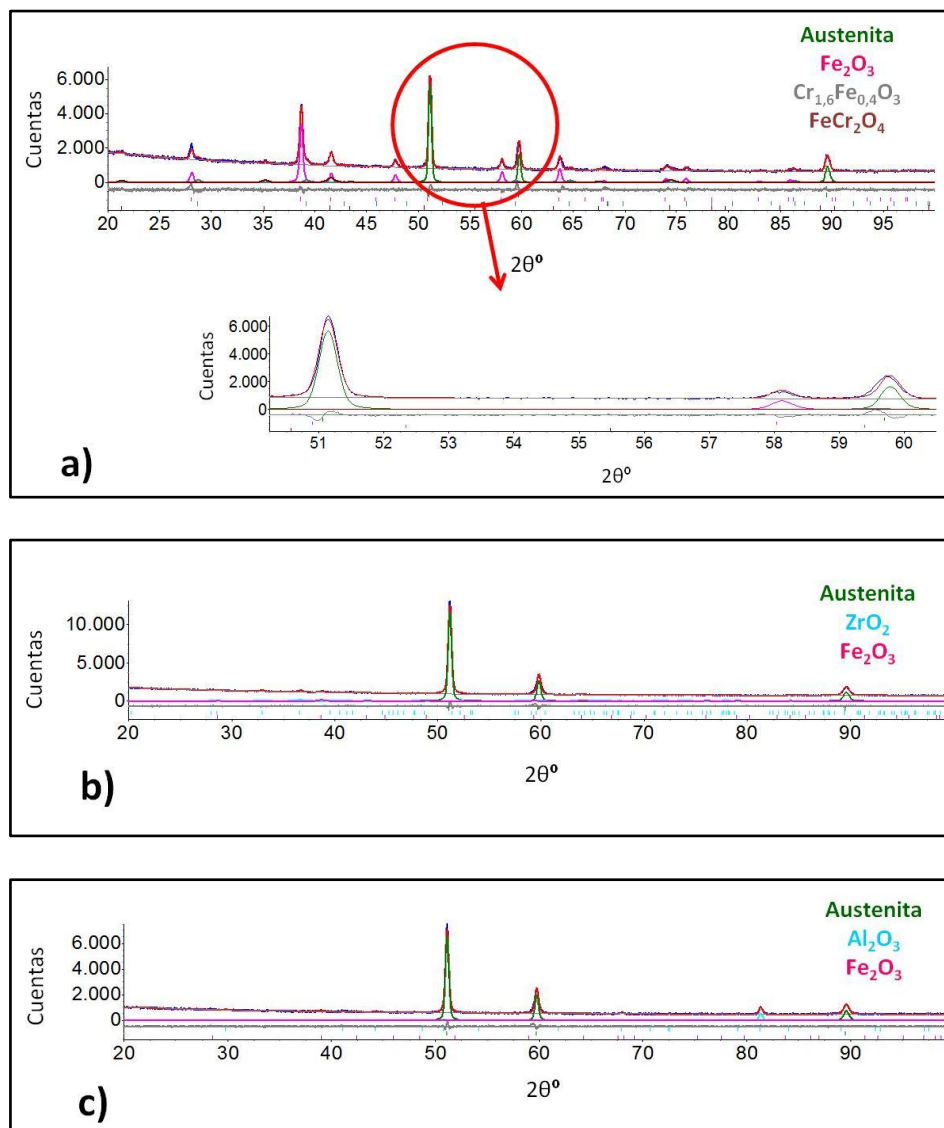


Fig. 3.27 Diagramas de DRX (incidencia rasante) de las superficies del 316 LVM (a) pulida con 700°C/1h, (b) SG-Zircona con 700°C/1h, (c) SG-Alúmina con 700°C/1h.

En la Fig. 3.28 se presentan los espectros de alta resolución del Fe $2p_{3/2}$ y Cr $2p_{3/2}$ para las dos muestras analizadas. En el caso del Fe $2p_{3/2}$, se puede apreciar la presencia de cuatro componentes asignadas a: Fe_3O_4/Fe_3C a 708,3 eV, óxido de hierro (II) a 709,8 eV, óxido de hierro (III) a 711 eV y oxi-hidróxido de hierro (III) a 712,3 eV. Adicionalmente en los ajustes se ha incluido un pico para el satélite de hierro (II) a 715,6 eV [8]. No se aprecia la existencia de componente metálica (706,9 eV). El espectro del Cr $2p_{3/2}$ contiene dos componentes: óxido de cromo (III) a 576 eV e hidróxido de cromo (III) a 577,4 eV [9]. En el caso del Mn, en la SG-Zircona se aprecia una única componente a 641,3 eV, que podría corresponderse con MnO/Mn_3O_4 ; en la SG-Alúmina, se

aprecian dos componentes, una a 640,9 eV y la otra a 642,6 eV, que podrían asignarse a la presencia de un óxido ternario Mn-Cr (MnCr_2O_4) y al MnO_2 respectivamente [10-11]. La señal del Mo 3d es demasiado débil para poder llevar a cabo un buen ajuste y por lo tanto su cuantificación puede tener un error importante. No obstante, se puede intentar determinar la posición del pico Mo 3d_{5/2} siendo para el caso de la muestra SG-Zircona de 232,2 eV, que indicaría la presencia de Mo^{6+} [9]. En la Tabla 3.7 se muestran los parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos así como sus posibles asignaciones.

Se ha llevado a cabo también el cálculo de la fracción catiónica de Fe, Cr, Mn y Mo en la capa exterior. En la Fig. 3.29, se observa cómo la composición de la capa superficial cambia según el tipo de granallado. Así, en la SG-Zircona la composición viene dada mayoritariamente por óxidos de Fe, Cr y Mn, observándose también la existencia de óxidos de Mo. En el caso de la SG-Alúmina, la composición mayoritaria es óxidos de Cr y Mn disminuyendo notablemente los de Fe.

Tabla 3.5 Porcentaje de fase γ , ZrO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 en las muestras de 316 LVM granalladas (SG-Zircona y SG-Alúmina), sin y con tratamientos térmicos (TT) (incidencia rasante).

316 LVM SG-ZIRCONA	TT	Fase γ	Fe_2O_3	ZrO_2
Composición (% masa)	Sin TT	94,3	-	5,7
	700°C/2min	88,0	6,2	5,8
	700°C/1h	87,2	6,1	6,7
316 LVM SG-ALÚMINA	TT	Fase γ	Fe_2O_3	Al_2O_3
Composición (% masa)	Sin TT	87,4	-	12,6
	700°C/2min	86,4	-	13,6
	700°C/1h	79,5	8,3	12,2

Tabla 3.6 Composición, en porcentaje atómico de elemento, de las superficie SG-Zircona y SG-Alúmina del 316 LVM tratadas a 700°C / 2min.

% atómico de elemento	O	C	Fe	Cr	Mn	Mo
SG-Zircona (700°C / 2min)	40,7	51,0	4,0	2,7	1,5	0,1
SG-Alúmina (700°C / 2min)	42,9	45,5	1,9	6,7	3,0	0,0

Respecto a la deformación, para simplificar, sólo se presenta el diagrama de barras con los valores determinados mediante barrido θ -2 θ , Fig. 3.30, ya que con incidencia rasante la tendencia es la misma. La deformación obtenida en la muestra pulida después de ser tratada a 700°C / 2 min fue $\varepsilon \sim 0,00020$, y después de 700°C / 1h fue $\varepsilon \sim 0,00024$, ambas similares a la de la no tratada

térmicamente ($\epsilon \sim 0,00027$). En cuanto a las granalladas, la deformación disminuye con ambos tratamientos térmicos, pero en ningún caso alcanza el valor de la muestra pulida, lo que explica la mayor anchura de los picos, Fig. 3.24 y 3.25, respecto a esta, Fig. 3.6a, que se encuentra prácticamente libre de deformación.

Igual que ocurriría en el acero granallado con partículas de alúmina sin tratamiento térmico, en las muestras tratadas térmicamente las partículas cerámicas que se encuentran sobre la superficie y/o el óxido formado no permitieron determinar las tensiones residuales mediante DRX.

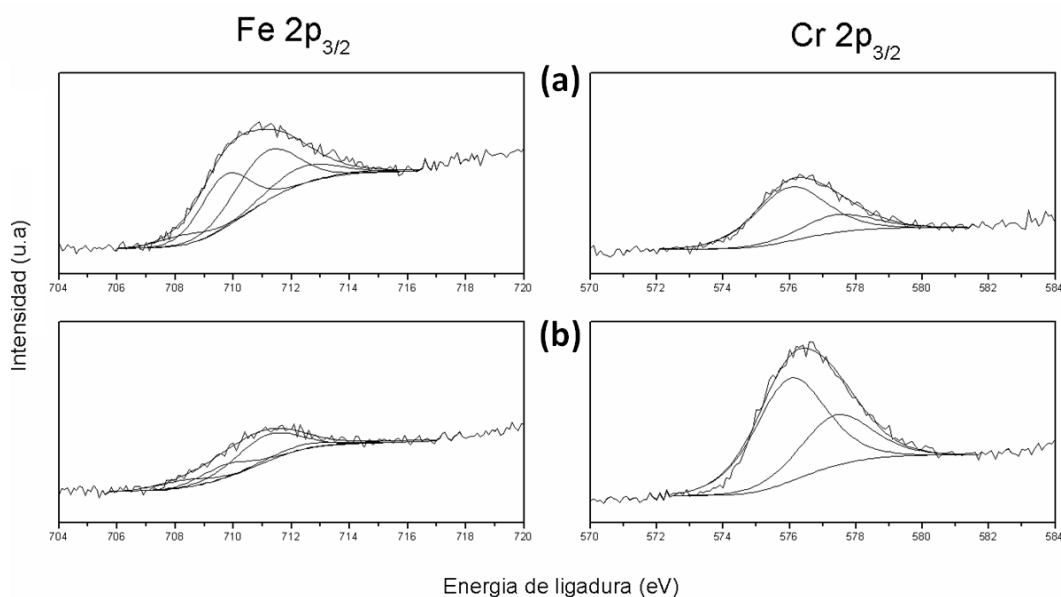


Fig. 3.28 Espectros de XPS de alta resolución correspondientes al Fe 2p_{3/2} y Cr 2p_{3/2} para las dos muestras de 316 LVM analizadas (a) SG-Zircona, (b) SG-Alúmina, con tratamiento posterior a 700°C / 2 min.

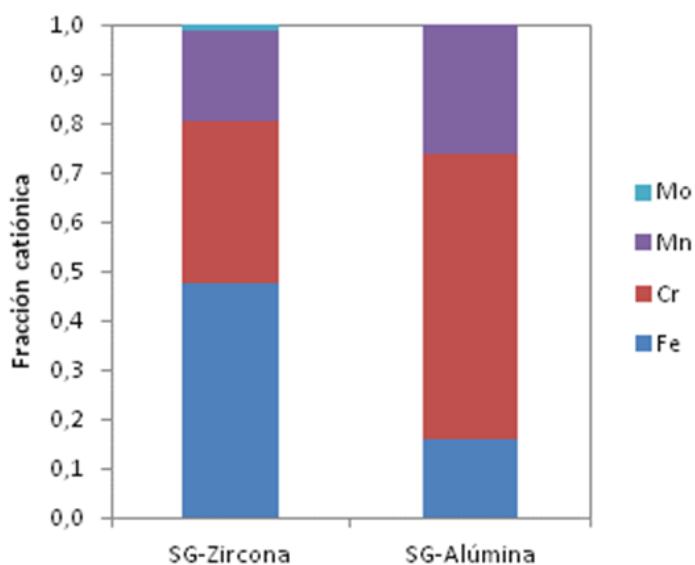


Fig. 3.29 Fracción catiónica de Fe, Cr, Mn y Mo para las muestras de acero granalladas y tratadas a 700°C / 2 min.

Tabla 3.7 Parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos y sus posibles asignaciones.

Elemento	Asignación	Posición del pico (± 0.5 eV)
O 1s	O ²⁻	529,8
	OH ⁻	531,8
	H ₂ O	533,3
C 1s	Fe ₃ C/TiC	283,7
	C-C	285,0
	C-O	286,6
	C=O	288,8
Fe 2p _{3/2}	Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ C	708,3
	FeO	709,8
	Fe ₂ O ₃	711,0
	FeOOH	712,3
Cr 2p _{3/2}	Cr ₂ O ₃	576,0
	Cr(OH) ₃	577,4
Mn 2p _{3/2}	MnCr ₂ O ₄	640,9
	MnO/Mn ₂ O ₃	641,3
	MnO ₂	642,6
Mo 3d _{5/2}	Mo ⁶⁺	232,2

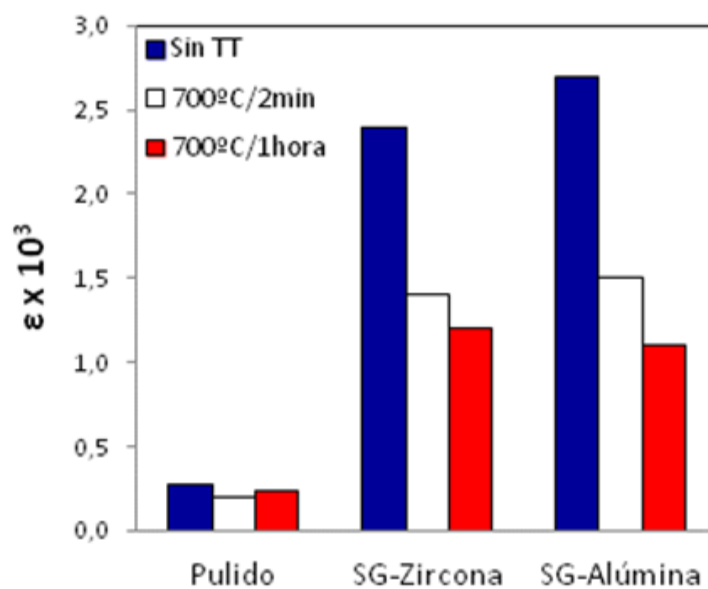
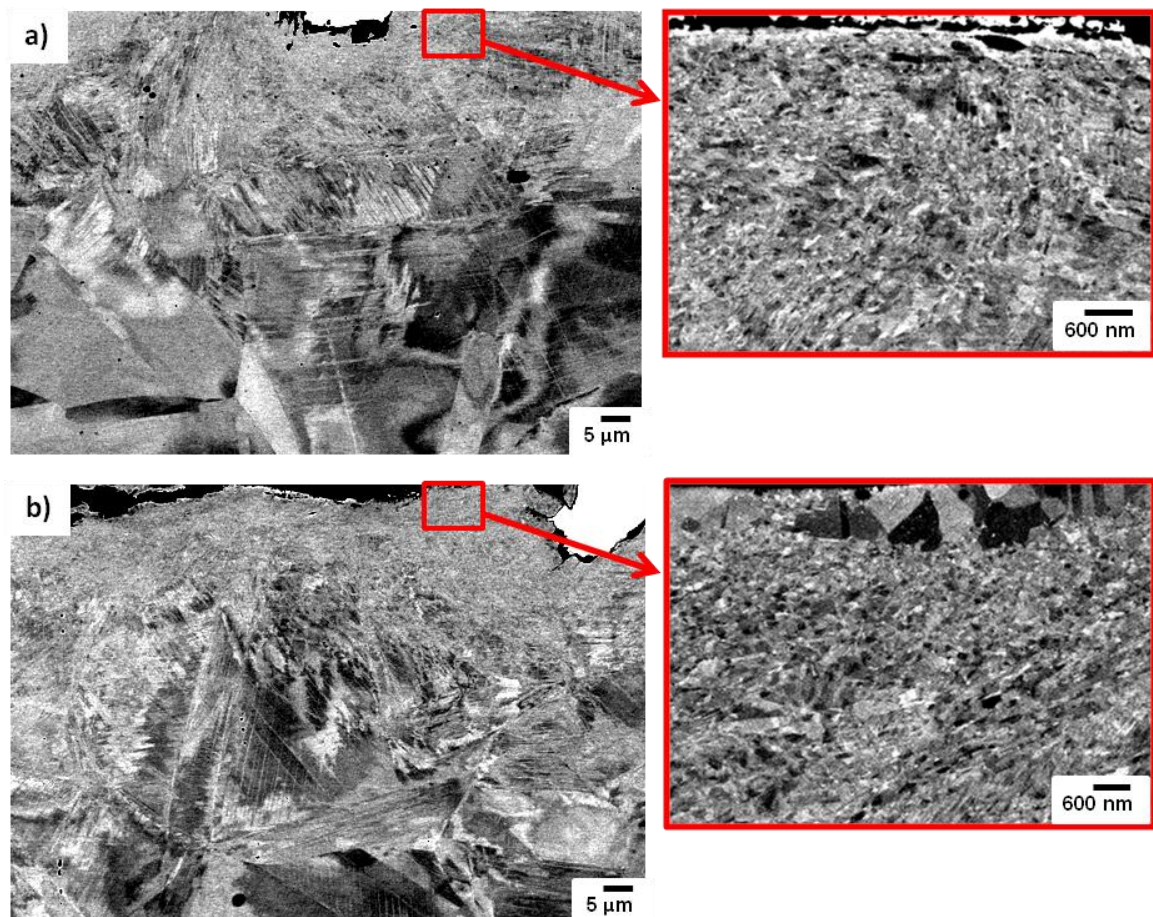


Fig. 3.30 Evolución de la deformación del 316 LVM con los tratamientos térmicos, en las muestras pulida, SG-Zircona y SG-Alúmina (barrido 0-20).

A bajos aumentos, la microestructura de las sub-superficies granalladas no presenta cambios apreciables después de los tratamientos térmicos, Fig. 3.31, respecto de la muestra sin tratar, sección 3.1.1.2. Sin embargo, cuando se observa con más aumentos, en la zona inmediatamente por debajo de las superficies se aprecia que, al cabo de 2 minutos a 700°C, detalle de la Fig. 3.31 (a y c), los granos nanométricos se ven con un mayor contraste cristalográfico, lo que es consistente con una primera etapa de restauración de la microestructura. Después de 1 hora a 700°C, detalle de la Fig. 3.31 (b y d), los signos de recrystalización son evidentes en esa zona, donde el tamaño de grano ha aumentando hasta alcanzar 0,5-1 μm en algunas regiones. Estos nuevos granos, de mayor tamaño que los que se encuentran justo por debajo de ellos, siguen siendo aún muy pequeños en comparación con los del material de partida ($\sim 25 \mu\text{m}$).



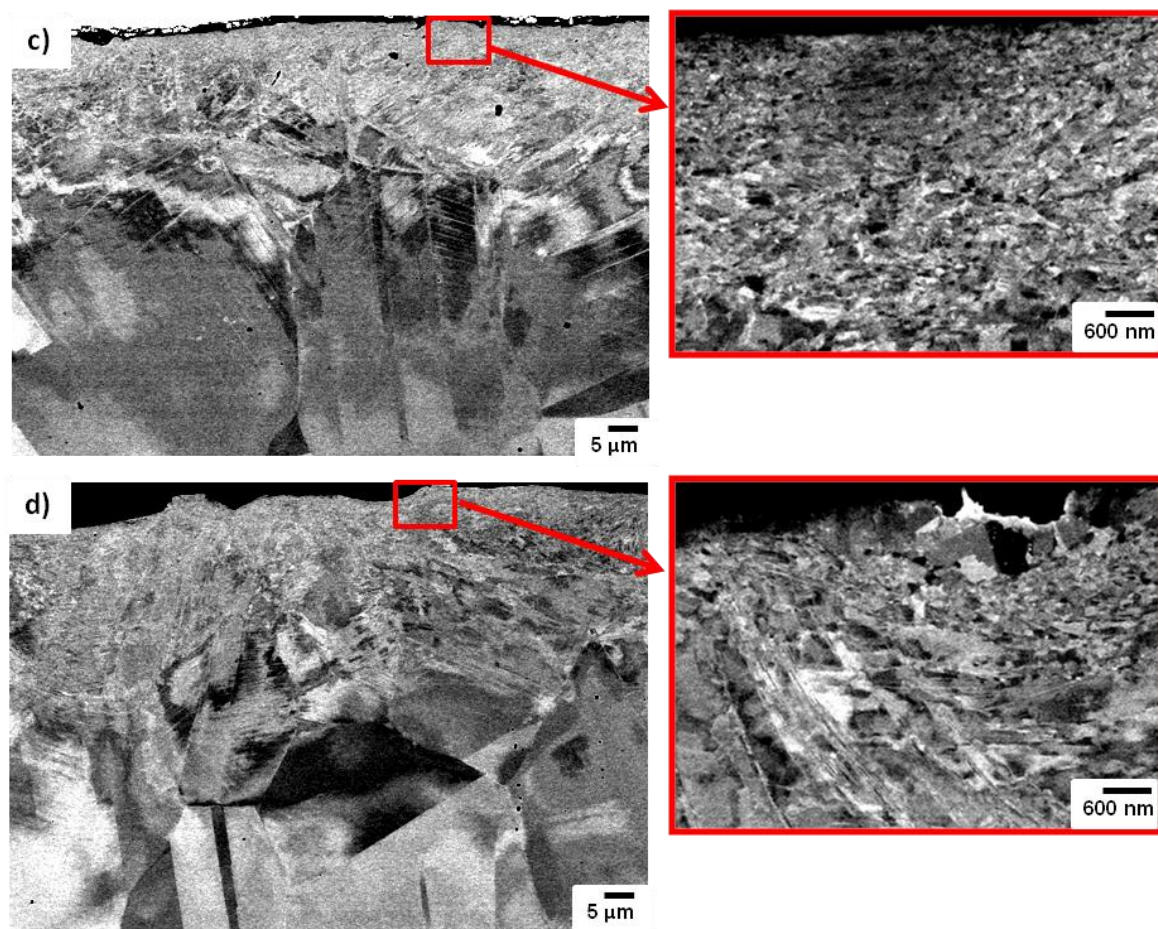


Fig. 3.31 Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del 316 LVM, SG-Alúmina con (a) 700°C/2 min y (b) 700°C/1h; SG-Zircona con (c) 700°C/2 min y (d) 700°C/1h.

3.1.3.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Las superficies de Ti6Al4V presentan cambios en la topografía después de haber sido sometidas a los tratamientos térmicos de 595°C / 1h y 710°C / 2h. Como ejemplo, en la Fig. 3.32 se muestran las superficies granalladas con alúmina antes y después de dichos tratamientos, en las que se aprecia un cambio de coloración como consecuencia de la capa de óxido que crece en la superficie cuando el Ti6Al4V es sometido a temperaturas superiores a los 500°C y que suele ser un TiO₂ tipo rutilo [12-13].

La rugosidad alcanzada después de realizar dichos tratamientos se muestra en la Tabla 3.8. A efectos comparativos, se han incluido los datos de las granalladas antes de tratar térmicamente y de las pulidas. Mientras que estas últimas, prácticamente lisas, experimentan un aumento de la rugosidad (R_a) a medida que la temperatura aumenta, en las granalladas disminuye. En ningún caso se observó una variación significativa de masa.

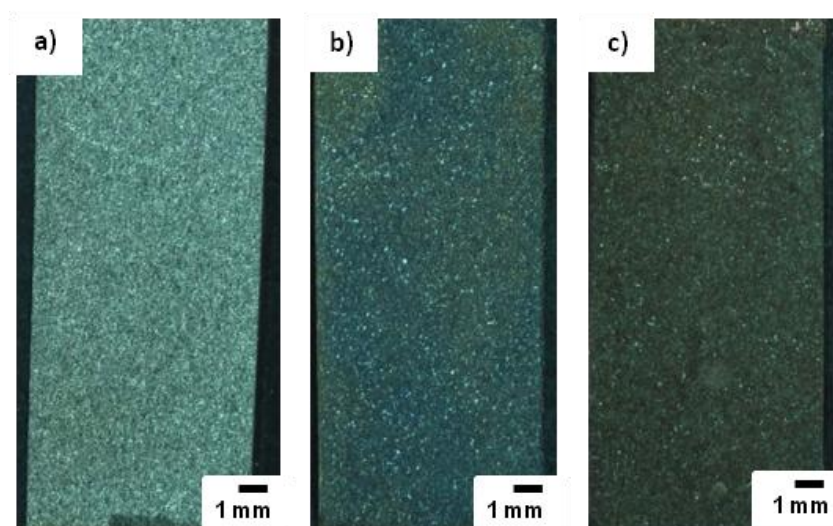


Fig. 3.32 Probetas de Ti6Al4V granalladas con partículas de alúmina (SG-Alúmina) (a) sin tratamiento térmico, (b) con 595°C/1h, (c) con 710°C/2h.

Tabla 3.8 Valores de rugosidad, R_a , en las muestras de Ti6Al4V pulidas y granalladas (SG-Zircona y SG-Alúmina), antes y después de los tratamientos térmicos.

Ti6Al4V	Sin tratamiento térmico	Con tratamiento térmico	
Ra (μm)		595°C / 1h	710°C / 2h
Pulida	$0,006 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,06$
SG-Zircona	$0,95 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,02$
SG-Alúmina	$5,13 \pm 0,45$	$4,03 \pm 0,38$	$3,97 \pm 0,72$

En la Fig. 3.33 se presentan las imágenes MEB de las superficies pulidas antes y después de los tratamientos térmicos. En la muestra sin tratar, Fig. 3.33a, se observa la microestructura bifásica de la aleación. Después del tratamiento de 595°C / 1h, Fig. 3.33b, se aprecian los cristales del óxido, que se forman sobre la fase β (gris oscuro y con mayor tamaño), y sobre la α (gris claro y más pequeños), lo que indica que dichos cristales crecen a mayor velocidad sobre la fase β . Después de 710°C / 2h, Fig. 3.33c, la capa de óxido ha crecido y los cristales tienen mayor tamaño.

La Fig. 3.34a muestra la superficie procesada con zircona y tratada a 595°C / 1h, en la que aún se aprecian las partículas incrustadas (zonas oscuras) y además se observan los cristales de óxido sobre la matriz. Después de 2 horas de tratamiento a 710°C, Fig. 3.34b, dichos cristales han crecido sobre la superficie, en la que aún se intuyen las partículas incrustadas. La misma evolución siguieron los cristales de óxido en las superficies granalladas con alúmina, Fig. 3.35 (a y b), en las que después de los tratamientos térmicos, no todos los fragmentos de partículas quedaron cubiertos.

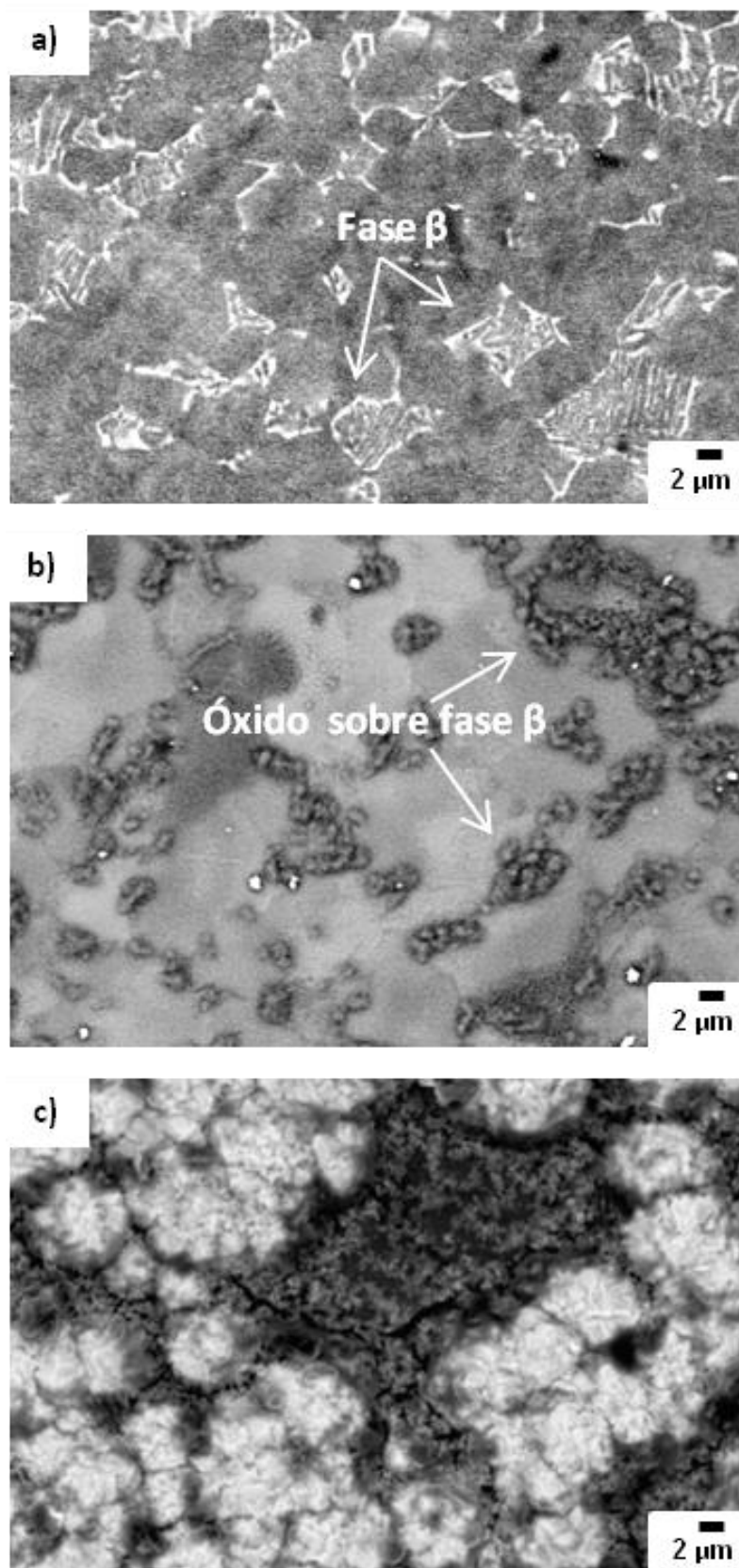


Fig. 3.33 Imágenes de electrones retrodispersados de las superficies de Ti6Al4V, (a) pulida, (b) pulida + 595°C / 1h, (c) pulida + 710°C / 2h.

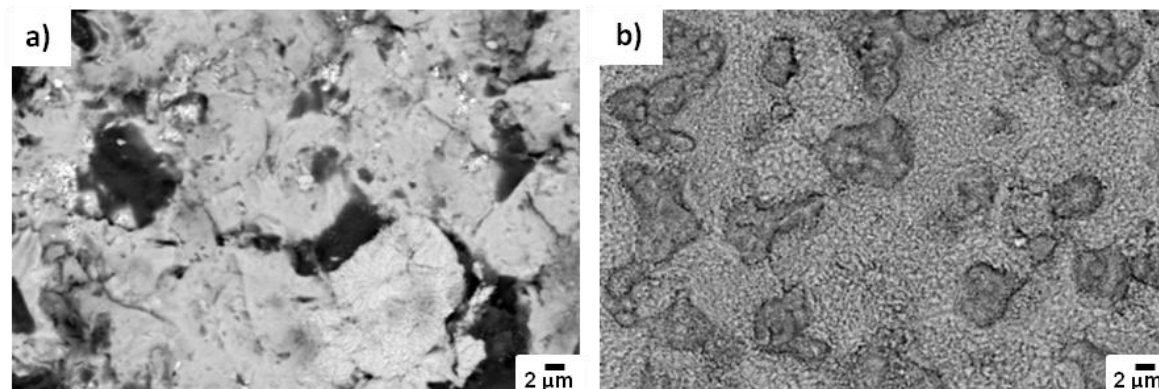


Fig. 3.34 Imágenes de electrones secundarios de las superficies de Ti6Al4V, (a) SG-Zircona + 595°C / 1h, (b) SG-Zircona + 710°C / 2h.

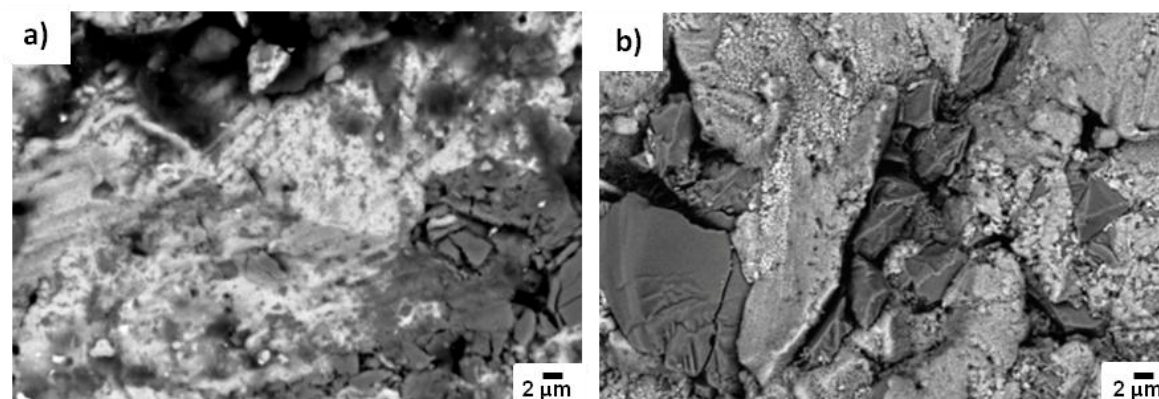


Fig. 3.35 Imágenes de electrones secundarios de las superficies de Ti6Al4V, (a) SG-Alúmina + 595°C / 1h, (b) SG-Alúmina + 710°C / 2h.

Algunas muestras de Ti6Al4V fueron analizadas mediante DRX para confirmar la presencia y la naturaleza del óxido. En las Fig. 3.36b y 3.36c, se muestran los diagramas de difracción obtenidos con barrido θ -2 θ de la SG-Zircona y la SG-Alúmina, respectivamente, después de haber sido tratadas a 710°C / 2h. A efectos comparativos se ha incluido el de la probeta pulida después del mismo tratamiento térmico, Fig. 3.36a. Estos diagramas confirman que el óxido es un TiO_2 , tipo rutilo, cuya estructura cristalina es HC, con parámetros de red $a = 2,959 \text{ \AA}$ y $c = 4,591 \text{ \AA}$. Mediante el método Rietveld se calcularon los porcentajes de cada una de las fases presentes en cada superficie, Tabla 3.9.

Para obtener información más detallada sobre los elementos que forman la capa de óxido, se procedió al análisis mediante XPS. En este caso se analizó una muestra granallada con zircona y tratada a 500°C / 1h, que es el tratamiento que se realizó posteriormente para los ensayos de fatiga y de liberación de iones. En la Tabla 3.10 se presenta la composición en porcentaje atómico de elemento, en la que se observa que además de Ti se detecta Al. Las muestras granalladas con alúmina no fueron analizadas mediante XPS porque al contener Al las partículas, no se habría podido discernir entre el procedente de éstas y el de la aleación.

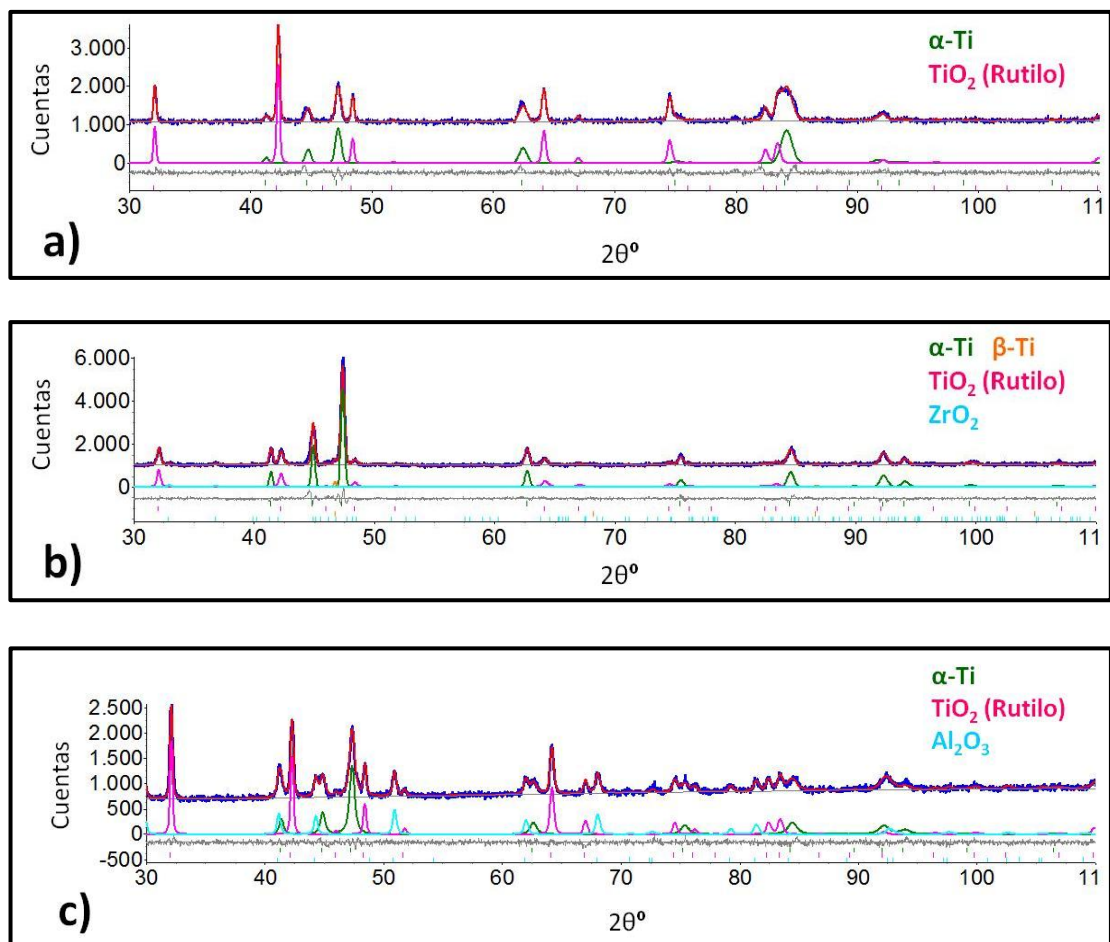


Fig. 3.36 Espectro de DRX (barrido θ - 2θ) de las superficies de Ti6Al4V, (a) pulida + 710°C / 2h, (b) SG-Zircona + 710°C / 2h, (c) SG-Alúmina + 710°C / 2h.

Tabla 3.9 Porcentaje de cada fase en las muestras sin y con tratamiento térmico (TT) (710°C / 2h).

Composición % (masa)	TT	Fase α	Fase β	TiO_2 (rutilo)	ZrO_2	Al_2O_3
PULIDA	Sin TT	86,1	13,9	-	-	-
	710°C/2h	17,1	No detectado	82,9	-	-
SG-ZIRCONA	Sin TT	78,1	12,4	-	9,5	-
	710°C/2h	38,0	2,8	55,7	3,5	-
SG-ALÚMINA	Sin TT	32,4	4,9	-	-	62,7
	710°C/2h	10,7	No detectado	46,7	-	42,6

Tabla 3.10 Composición, en porcentaje atómico de elementos, de la superficie SG-Zircona del Ti6Al4V tratada a 500°C / 1h.

% atómico de elementos	O	C	Ti	Al
SG- Zircona (500°C / 1h)	60,1	30,3	5,6	4,0

Los espectros de alta resolución del Ti 2p_{3/2} y Al 2p de la SG-Zircona se presentan en la Fig. 3.37. La posición del pico del Ti 2p_{3/2} es 458,6 eV, que se corresponde con el valor generalmente aceptado en la literatura para Ti⁴⁺ en TiO₂ [14-15]. En el caso del Al, la posición del pico 2p concuerda con la que aparece en la literatura para el Al³⁺, posiblemente como Al₂O₃ [16].

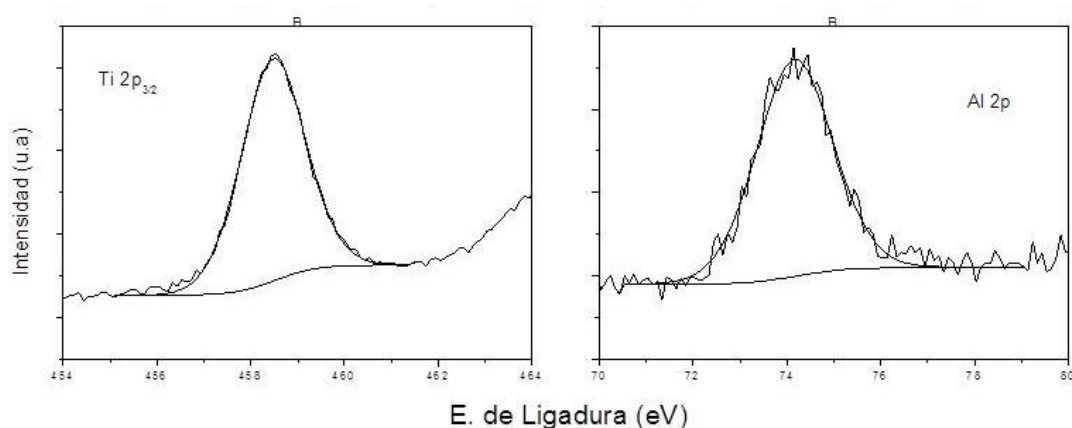


Fig. 3.37 Espectros de XPS de alta resolución correspondientes al pico Ti 2p_{3/2} y Al 2p para la muestra de Ti6Al4V (SG-Zircona + 500°C / 1h).

En la Tabla 3.11 se muestran los parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos así como sus posibles asignaciones.

Tabla 3.11 Parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos y sus posibles asignaciones.

Elemento	Asignación	Posición del pico ($\pm 0,5$ eV)
O 1s	O ²⁻	529,8
	OH ⁻	531,8
	H ₂ O	533,3
C 1s	Fe ₃ C/TiC	283,7
	C-C	285,0
	C-O	286,6
	C=O	288,8
Ti 2p _{3/2}	TiO ₂	458,6
Al 2p	Al ³⁺ (Al ₂ O ₃)	74,2

Por otro lado, se intentó medir la deformación de la aleación de titanio mediante DRX después de los tratamientos térmicos, pero no se pudo extraer información de las medidas, debido a la formación del óxido que, al incorporar oxígeno, da lugar a una variación continua del parámetro de red que provoca un ensanchamiento del pico que no puede ser atribuido únicamente a cambios en la microestructura.

Así mismo, la gran cantidad de partículas cerámicas sobre las superficies, que en el Ti6Al4V se encuentran en mayor proporción que en el 316 LVM, y el óxido formado, tampoco hicieron posible la determinación de las tensiones residuales mediante DRX.

El análisis de las secciones transversales de las muestras tratadas térmicamente después del granallado con alúmina y zircona, Fig. 3.38, revela diferencias en la microestructura respecto de las no tratadas, sección 3.1.1.2.

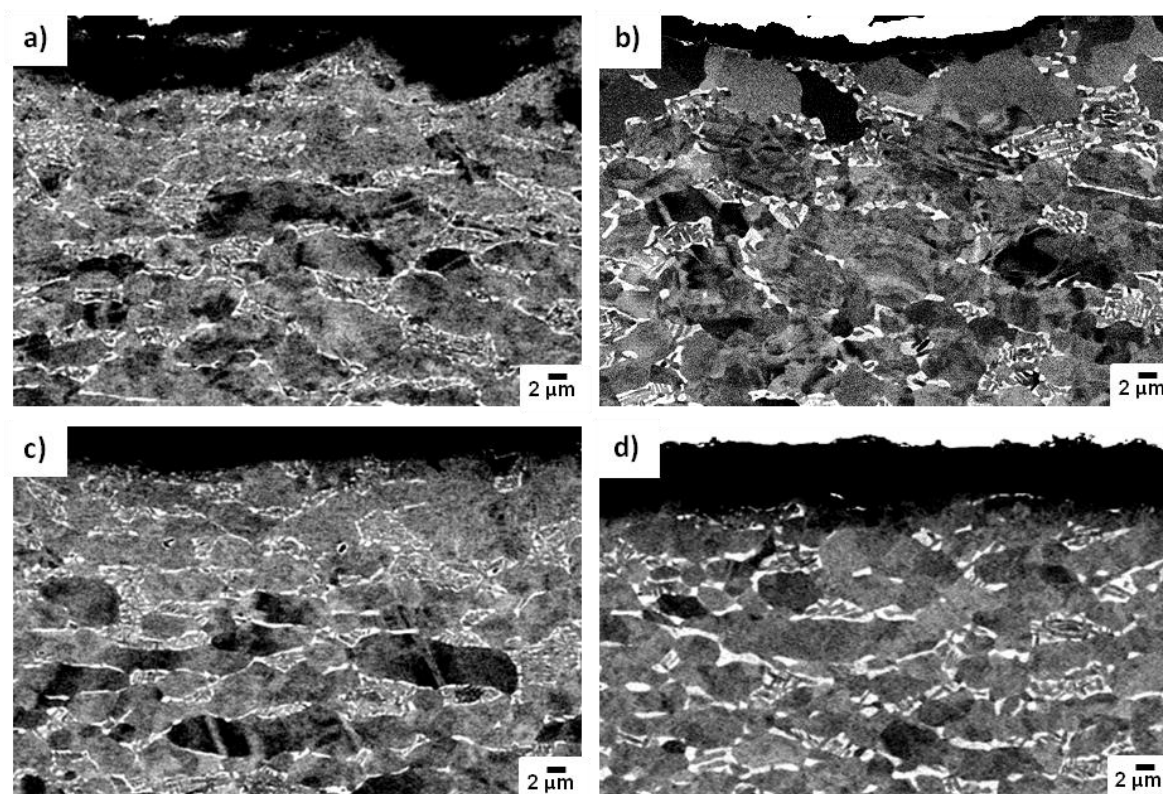


Fig. 3.38 Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del Ti6Al4V, SG-Alúmina con (a) 595°C/1h y (b) 710°C/2h; SG-Zircona con (c) 595°C/1h y (d) 710°C/2h.

Después de 595°C / 1h, Fig. 3.38 (a y c), en las zonas más cercanas a las superficies ($\sim 6 \mu\text{m}$ de profundidad), la fase β comienza a adquirir una forma globular. Después del tratamiento a 710°C / 2h, Fig. 3.38 (b y d), ambas fases presentan mayor tamaño, alcanzando la fase α el tamaño de grano del estado inicial ($\sim 4 \mu\text{m}$) y la fase β presenta una forma mucho más globular, sin signos de deformación, siendo estos efectos más acusados en las muestras procesadas con alúmina, Fig. 3.38b. Debajo de esta zona aún se observa que la microestructura está deformada y afinada y la fase β algo achatada.

3.1.4 Materiales procesados con agua a alta presión

Los discos de 316 LVM y Ti6Al4V, con acabado superficial de lija fina de 2400, se procesaron mediante un chorro de agua a alta presión, tal y como se describió en el capítulo anterior. La energía de impacto del chorro de agua sobre las superficies, que es igual a su energía cinética, depende de los parámetros de procesado, Tabla 3.12.

Tabla 3.12 **Parámetros de procesado empleados para el tratamiento con agua a alta presión** (P = presión de la bomba, v = velocidad de avance del chorro de agua, t_{exp} = tiempo de exposición del chorro de agua sobre la superficie, E_c = energía cinética del chorro de agua).

	316 LVM				Ti6Al4V			
Solape (%)	25	25	50	50	25	25	50	50
Paso (mm)	0,6	0,6	0,4	0,4	0,6	0,6	0,4	0,4
P (MPa)	360	360	360	360	360	360	360	240
v (m/min)	0,05	0,10	0,15	0,25	0,05	0,10	0,05	0,05
t_{exp} (s)	0,96	0,48	0,32	0,19	0,96	0,48	0,96	0,96
E_c (J)	12640	6320	4213	2528	12640	6320	12640	6880

Para calcular la velocidad de impacto del chorro se utiliza la ecuación de Bernoulli [17]:

$$v_w = \sqrt{\frac{2 \cdot p}{\rho_w}} \quad (3.4)$$

siendo P la presión del agua en Pascales (Pa) antes de atravesar el orificio (es decir, la presión de la bomba) y ρ_w la densidad del agua (1000 kg/m^3).

La energía cinética del chorro de agua viene dada por la siguiente ecuación [17-18]:

$$E_c = 0,5 \cdot \dot{m}_w \cdot v_w^2 \cdot t_{exp} \quad (3.5)$$

siendo:

- E_c la energía cinética en Julios (J)
- \dot{m}_w el caudal másico de agua (kg/s), que se calcula multiplicando la velocidad del agua (v_w) por el área del orificio (diámetro, d_o), que en este caso es 0,28 mm y sufre una contracción (en torno a 0,7) por el fenómeno conocido como “hydraulic flip”, y por la densidad del agua (ρ_w). Es decir:

$$\dot{m}_w = \text{contracción} \cdot v_w \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_o^2 \cdot \rho_w = 0,7 \cdot v_w \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_o^2 \cdot \rho_w \quad (3.6)$$

- t_{exp} : tiempo de exposición del chorro en un punto dado (s), Tabla 3.12. Se calcula dividiendo el diámetro del chorro a la salida de la boquilla (d_f), por la velocidad de avance

del chorro de agua, v (es decir, la velocidad a la que se mueve el cabezal a lo largo de la trayectoria):

$$t_{exp} = \frac{d_f}{v} \quad (3.7)$$

3.1.4.1 ACERO 316 LVM

En una primera etapa y con el fin de explorar una ventana de parámetros de procesado que produjeran rugosidad, se realizaron ensayos con una presión de 360 MPa y dos velocidades de avance: 0,05 y 0,10 m/min. La trayectoria del chorro de agua sobre las superficies se realizó en zig-zag, como se observa en la Fig. 3.39, con un solape entre cada pasada del chorro de un 25% (paso = 0,6 mm).



Fig. 3.39 Trayectoria del chorro de agua en zig-zag en el 316 LVM procesado con $v = 0,05$ m/min.

En la Fig. 3.40 se muestran las imágenes de MEB de la superficie de las probetas procesadas donde se aprecian los valles y las crestas provocados por el chorro de agua, que al impactar sobre la superficie va dejando un surco en su recorrido. La distancia entre crestas es de aproximadamente 700 μm , lo que es consistente con el solape del 25%. El procesado crea una erosión severa que se manifiesta por la aparición de un gran número de oquedades, más abundantes y más grandes en las muestras tratadas con la velocidad de avance más lenta [19]. Por otro lado, el valor de R_a fue aproximadamente 12 μm , independientemente de la velocidad de avance empleada.

En la Fig. 3.41 se presenta una imagen de microscopía óptica de la sección transversal de un único surco, de anchura $\sim 0,8$ mm, coincidiendo con el diámetro de la boquilla, realizado en una muestra procesada con 360 MPa y 0,05 m/min, donde se aprecia la pérdida de material en relación con los laterales sin procesar, así como el perfil de la superficie.

Una vez valorada la viabilidad de esta técnica para crear rugosidad, nos centramos en buscar los parámetros de procesado adecuados. Para ello se modificaron las condiciones del tratamiento con agua hasta conseguir dos niveles de rugosidad, uno próximo al que se obtiene cuando se emplean partículas de alúmina (R_a (SG-Alúmina) ~ 8 μm) y otro próximo al que se obtiene con partículas de zircona (R_a (SG-Zircona) $\sim 1,2$ μm). Estos niveles se alcanzaron con un solape del 50% (paso = 0,4 mm), presión de 360 MPa y velocidades de avance del chorro de agua de 0,15 m/min y 0,25 m/min, respectivamente, ambas mayores que las del estudio preliminar [19]. Los surcos que deja el

procesado (no mostrados) tienen una distancia entre crestas de unas 450 - 500 μm , lo que es consistente con el solape del 50%.

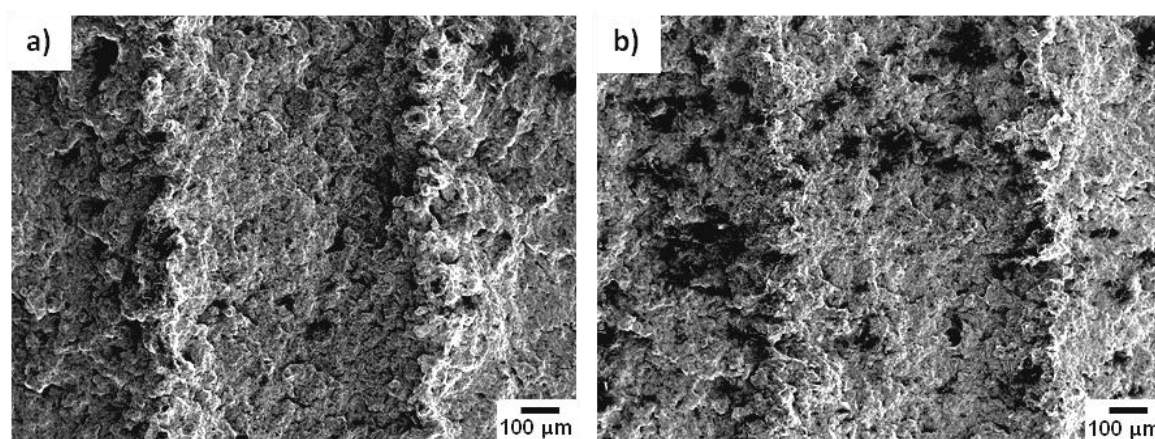


Fig. 3.40 Imágenes de electrones secundarios mostrando los surcos que deja el agua en las muestras de 316 LVM tratadas con: (a) $v = 0,05$ m/min, (b) $v = 0,10$ m/min.

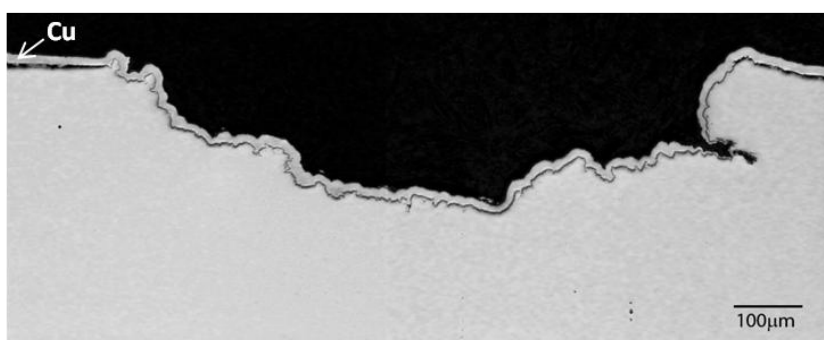


Fig. 3.41 Imagen MO de la sección transversal de una muestra de 316 LVM tratada con agua a $P = 360$ MPa, $v = 0,05$ m/min.

Tabla 3.13 Valores de R_a , R_z , M y V en las muestras de 316 LVM en función de la velocidad de avance del chorro de agua, a presión constante ($P = 360$ MPa).

316 LVM	$v = 0,05$ m/min	$v = 0,10$ m/min	$v = 0,15$ m/min	$v = 0,25$ m/min
R_a (μm)	13 ± 1	11 ± 2	12 ± 1	$1,4 \pm 0,5$
R_z (μm)	63 ± 6	58 ± 2	58 ± 2	10 ± 3
M (g/cm^2)	-	-	- 0,12	- 0,002
V (cm^3)	-	-	- 0,10	- 0,002

La Tabla 3.13 resume los parámetros R_a y R_z . El valor de R_a se encuentra alrededor de 12 μm cuando se trata con la velocidad de avance menor (0,15 m/min), siendo similar al que se obtenía en el estudio preliminar, también mostrado en la Tabla 3.13, igual que sucede con R_z . Sin embargo, cuando se procesa con una velocidad de avance mayor (0,25 m/min), el valor de R_a es considerablemente menor, resultando una diferencia entre ambas condiciones de casi 11 μm . Así mismo, el valor de R_z también disminuye, obteniéndose 48 μm menos que en la muestra procesada con 0,15 m/min.

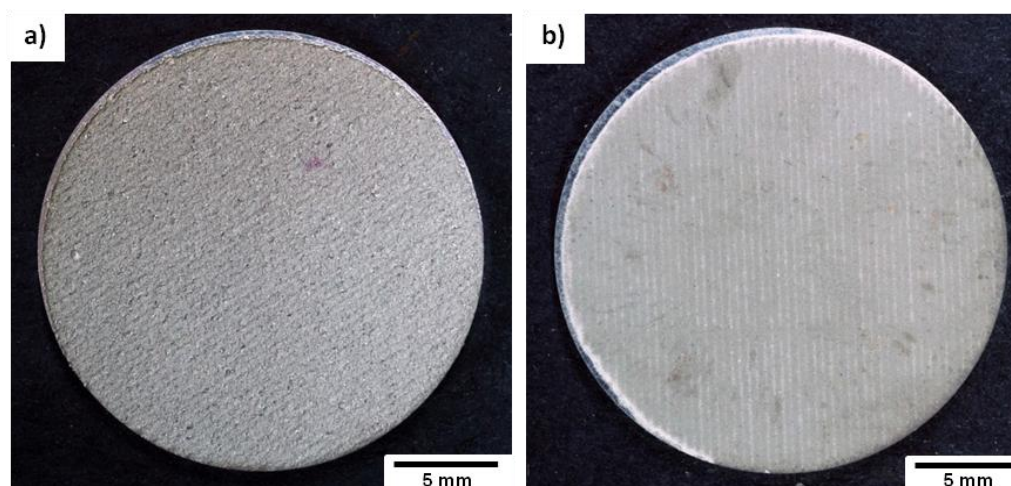


Fig. 3.42 Discos de 316 LVM procesados con agua: (a) $v = 0,15$ m/min, (b) $v = 0,25$ m/min.

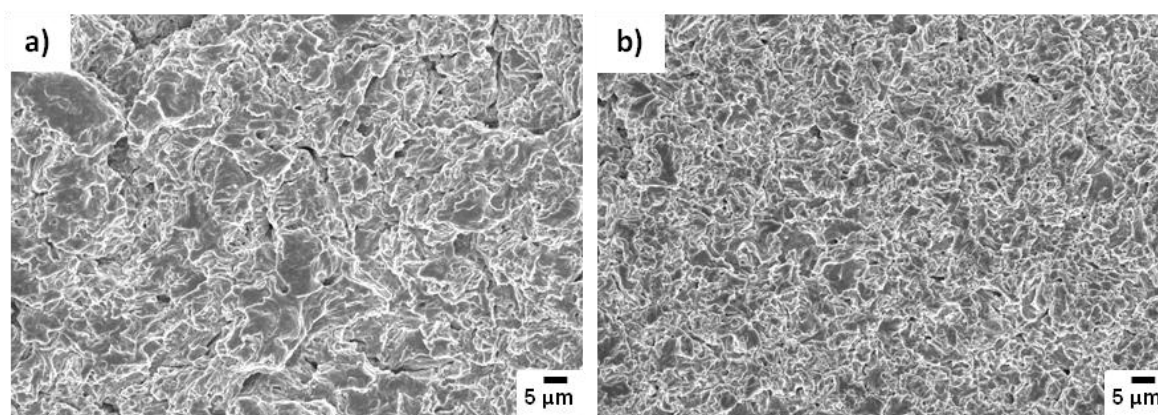
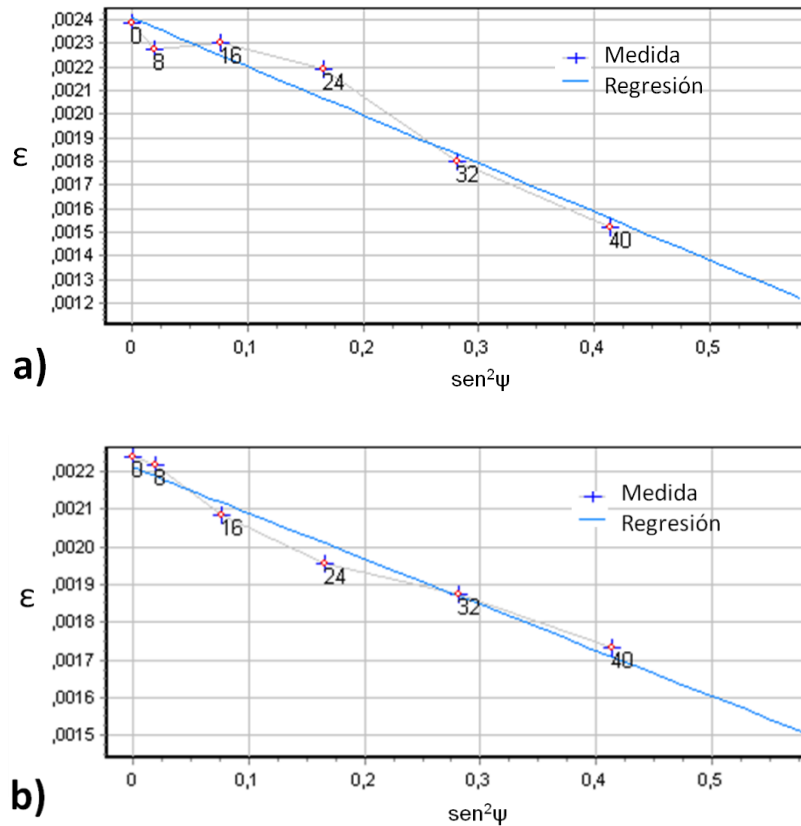


Fig. 3.43 Imágenes de electrones secundarios de las superficies del 316 LVM procesadas con agua: (a) $v = 0,15$ m/min, (b) $v = 0,25$ m/min.

Para analizar el grado de erosión provocado por el chorro de agua se calculó la pérdida de masa por unidad de área geométrica, M , y la pérdida de volumen, V , a partir de la densidad del 316 LVM, Tabla 3.13. Los datos experimentales indican una mayor pérdida de material cuando se procesa con la velocidad más lenta (0,15 m/min), como cabía esperar, dado que el chorro de agua a esta velocidad impacta durante más tiempo sobre el mismo punto de la superficie eliminando más cantidad de material. Además, como se mencionó anteriormente, el chorro de agua genera surcos en su recorrido dando lugar a la formación de valles y crestas que se evidencian por las líneas paralelas y equidistantes que aparecen más marcadas cuando se procesa con la velocidad menor (0,15 m/min), Fig. 3.42a, que con la mayor (0,25 m/min), Fig. 3.42b. A mayores aumentos, Fig. 3.43, se observan superficies con aspecto rugoso como consecuencia de la erosión.

Mediante DRX sólo se identificó la fase γ -austenita, lo que indica la ausencia de partículas u otras fases. Mediante el procedimiento del “ $\sin^2\psi$ ” ajustando por mínimos cuadrados a una función de Pearson, Fig. 3.44, la ausencia de partículas hizo posible la determinación de las tensiones residuales, que resultaron ser de compresión, Tabla 3.14. Llama la atención que las tensiones de

mayor magnitud (en valor absoluto) correspondan a la superficie procesada con la condición menos severa ($v = 0,25$ m/min).



Material	hkl	λ	2θ	ν	E (MPa)
Acero 316	222	Co-Ka1	119,213	0,260	246200

Fig. 3.44 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en las muestras de 316 LVM procesadas con agua (a) $\nu = 0,15$ m/min, (b) $\nu = 0,25$ m/min.

Tabla 3.14 Tensiones residuales obtenidas por DRX en las superficies de 316 LVM procesadas con agua.

316 LVM PROCESADO CON AGUA		
ν (m/min)	0,15	0,25
Tensión residual (MPa)	$-236,2 \pm 21,3$	$-401,2 \pm 46,0$

El análisis de las secciones transversales mediante MEB muestra que con la velocidad de avance más lenta, $\nu = 0,15$ m/min, Fig. 3.45a, se producen perfiles de superficie con oquedades y surcos más profundos que con la más rápida, $\nu = 0,25$ m/min, Fig. 3.45b. Además, se observa que justo por debajo de las superficies existe una zona deformada plásticamente en la que podría haberse producido un afino de grano, cuyo tamaño es difícil de cuantificar debido al alto grado de deformación. En el caso de la muestra procesada con $\nu = 0,15$ m/min esta zona alcanza una profundidad de unas 30 μm y en el de la procesada con $\nu = 0,25$ m/min alcanza unas 10 μm . Por

debajo de esas profundidades la microestructura sigue deformada, pero los granos están más definidos y su tamaño parece mayor. Esta región llega hasta unas 50 μm de la superficie en la muestra procesada con $v = 0,15 \text{ m/min}$ y unas 30 μm en la procesada con $v = 0,25 \text{ m/min}$. A partir de estas profundidades se observa el material libre de deformación y el tamaño de grano corresponde al del material de partida ($\sim 25 \mu\text{m}$).

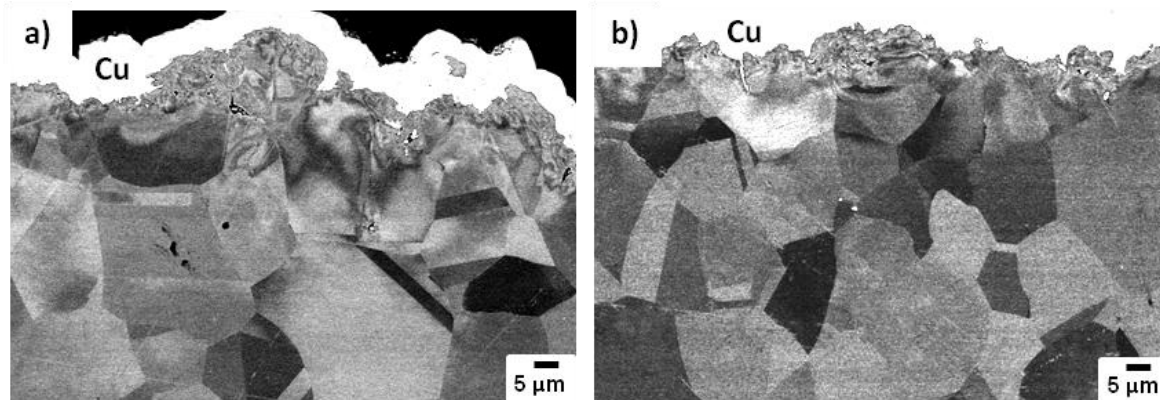


Fig. 3.45 Imágenes de electrones retrodispersados de la sección del 316 LVM procesado con agua (a) 0,15 m/min y (b) 0,25 m/min.



Fig. 3.46 Detalle de una imagen de electrones retrodispersados de la zona más deformada de la sección transversal del 316 LVM procesado con agua a 0,15 m/min.

Adicionalmente, en ambas secciones se observan líneas paralelas y equidistantes, en las zonas más cercanas a las superficies, que podrían corresponder a bandas de deslizamiento [20], maclas o martensita inducidas por deformación, como en las granalladas. Como ejemplo, se presenta la imagen de MEB de la muestra procesada con la velocidad más lenta donde se aprecian dichas líneas, Fig. 3.46.

3.1.4.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Las superficies de Ti6Al4V fueron procesadas en una primera etapa seleccionando los mismos parámetros escogidos para el acero: presión de 360 MPa, velocidades de 0,05 y 0,10 m/min y solape de 25% (paso = 0,6 mm). Igual que en el acero, el chorro de agua crea una erosión severa y una rugosidad (R_a) de $\sim 12 \mu\text{m}$ con ambas velocidades [19]. Las imágenes de MEB de la Fig. 3.47 muestran los surcos creados por el chorro de agua donde se aprecian los valles y las crestas, con distancias de 700 - 750 μm , y la imagen de MO de la Fig. 3.48 muestra la sección transversal de un único surco en una probeta procesada con la velocidad de 0,05 m/min, con una anchura de $\sim 0,8 \text{ mm}$, en la que se aprecia el perfil de la superficie y la pérdida de material en relación con los laterales sin procesar.

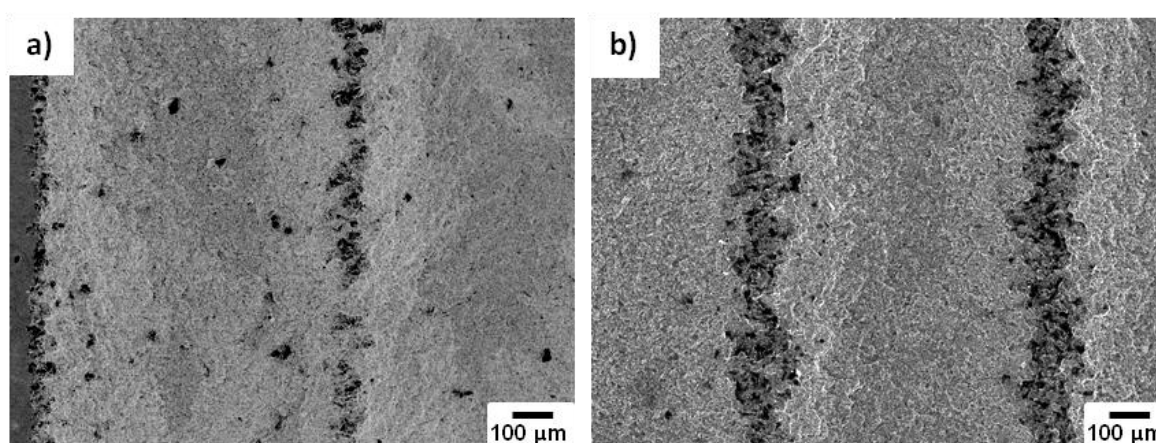


Fig. 3.47 Imágenes de electrones secundarios mostrando los surcos que deja el agua en el Ti6Al4V procesado con $P = 360 \text{ MPa}$ y: (a) $v = 0,05 \text{ m/min}$, (b) $v = 0,10 \text{ m/min}$.

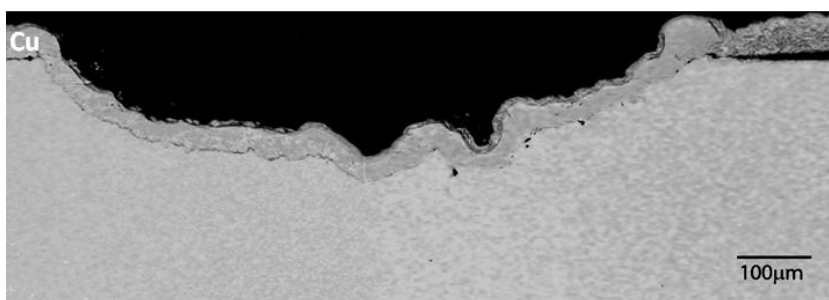


Fig. 3.48 Imagen MO de la sección transversal de una muestra de Ti6Al4V procesada con agua a $P = 360 \text{ MPa}$ y $v = 0,05 \text{ m/min}$.

La Tabla 3.15 resume los parámetros R_a , R_z , M y V . Se observa que los valores de rugosidad aumentan con la presión a velocidad constante, lo que es consistente con los estudios de Azhari y col. [20]. Sin embargo, a igualdad de condiciones de presión y velocidad (360 MPa y 0,05 m/min) se obtiene un R_a y un R_z menores cuando se realiza un solape del 50% que cuando éste es del 25%, lo que se debe a que al realizar un solape mayor el chorro de agua pasa más veces por la misma zona pudiendo eliminar la rugosidad previa generada con una sola pasada, disminuyendo por tanto

la rugosidad. En cuanto a la pérdida de material, los valores de M y V indican que es mayor cuando se procesa con la presión más elevada (360 MPa), como cabía esperar.

Tabla 3.15 Valores R_a , R_z , M y V en las muestras de Ti6Al4V en función de la presión y la velocidad.

Ti6Al4V	360 MPa – solape 25%		0,05 m/min – solape 50%	
	0,05 m/min	0,10 m/min	360 MPa	240 MPa
R_a (μm)	11 ± 2	12 ± 2	4 ± 1	$1,7 \pm 0,1$
R_z (μm)	64 ± 6	59 ± 5	22 ± 4	9 ± 2
M (g/cm^2)	-	-	$- 30 \times 10^{-3}$	$- 4,1 \times 10^{-3}$
V (cm^3)	-	-	$- 46 \times 10^{-3}$	$- 6,3 \times 10^{-3}$

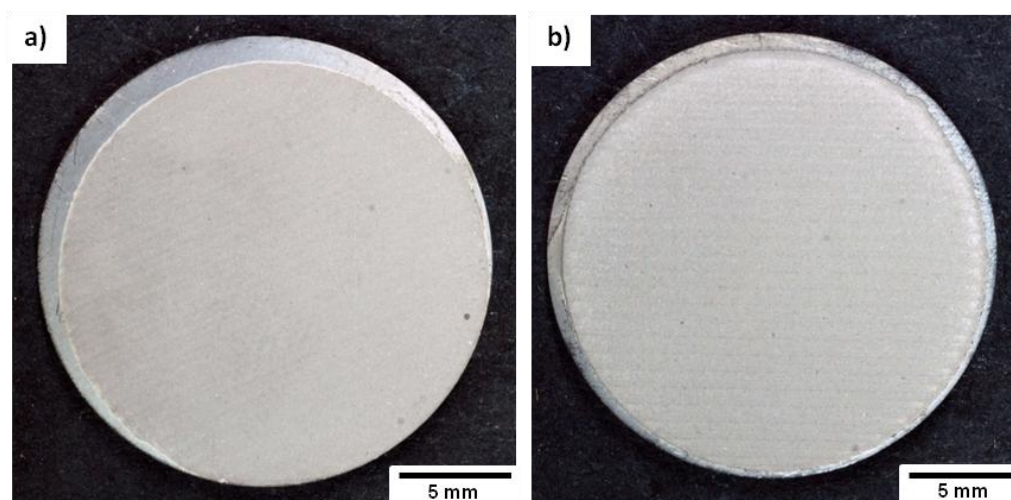


Fig. 3.49 Discos de Ti6Al4V procesados con agua a: (a) $P = 240$ MPa, (b) $P = 360$ MPa.

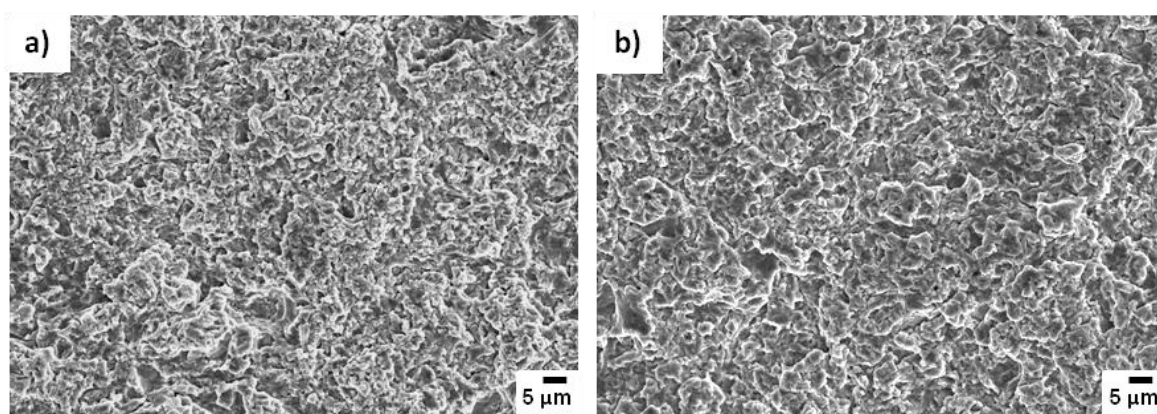
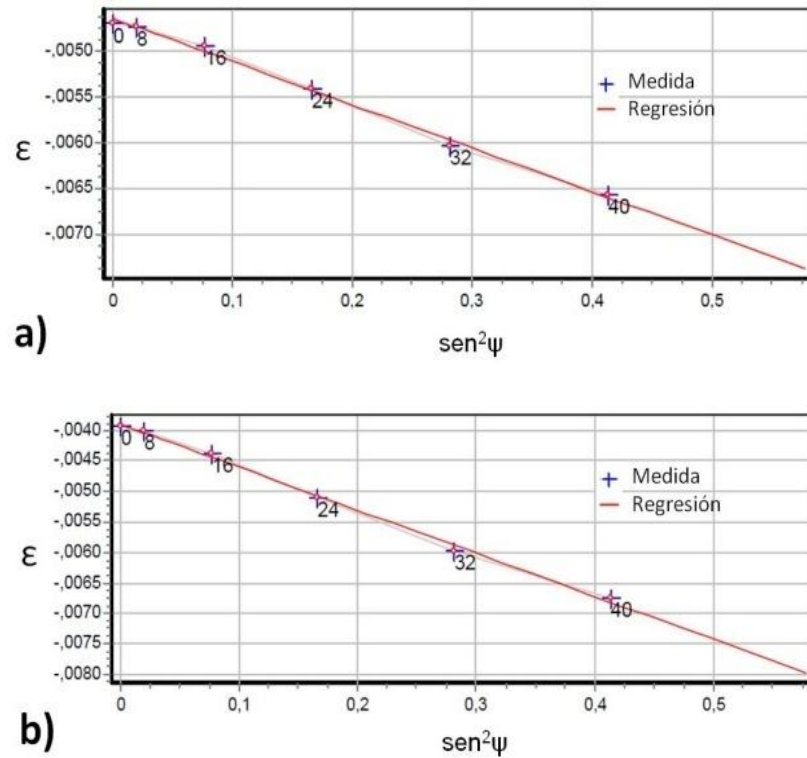


Fig. 3.50 Imágenes de electrones secundarios de las superficies de Ti6Al4V procesadas con agua a (a) $P = 240$ MPa, (b) $P = 360$ MPa.

La Fig. 3.49 muestra las probetas de Ti6Al4V procesadas con las dos presiones: 240 MPa (Fig. 3.49a) y 360 MPa (Fig. 3.49b) y con velocidad de avance constante (0,05 m/min). En ellas se aprecian sutilmente las líneas paralelas y equidistantes correspondientes a la trayectoria que realiza el chorro de agua. En la Fig. 3.50 se presenta la topografía de ambas muestras donde se observa que el chorro de agua crea rugosidad y erosión en las dos superficies.

Mediante DRX, ajustando por mínimos cuadrados a una función de Pearson, Fig. 3.51, se obtuvieron los valores de tensiones residuales de compresión de las muestras procesadas con agua, Tabla 3.16. Dichas tensiones presentan mayor magnitud (en valor absoluto) en la muestra procesada con la condición menos severa ($P = 240$ MPa), como ocurría en el caso del acero.



Material	hkl	λ	2θ	ν	E (MPa)
Ti	203	0,178897 (Co)	129,51	0,32	114943

Fig. 3.51 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en las muestras de Ti6Al4V procesadas con agua (a) $P = 360$ MPa, (b) $P = 240$ MPa.

Tabla 3.16 Tensiones residuales obtenidas por DRX en las superficies de Ti6Al4V procesadas con agua.

Ti6Al4V PROCESADO CON AGUA		
P (MPa)	360	240
Tensión residual (MPa)	$-409,5 \pm 12,7$	$-612,4 \pm 17,4$

El análisis de las secciones transversales mediante MEB, Fig. 3.52, muestra, por un lado, que la fase β se encuentra en disposición perpendicular a la superficie procesada, ya que responde a la dirección de laminación de la barra cilíndrica de la que se obtuvieron los discos (a diferencia de las muestras granalladas, que procedían de barras rectangulares, aunque en los dos casos se trata de la misma microestructura “mill annealed”). Por otro lado, en ambas secciones se observa el perfil de la superficie con oquedades y protrusiones generadas por el chorro de agua, Fig. 3.52a y 3.52b.

En el Ti6Al4V no se observan cambios microestructurales mediante MEB después de haber procesado las muestras con agua a alta presión, contrariamente a lo esperado y a diferencia de lo que ocurre en las muestras de 316 LVM. Esto se ve con más detalle en las Fig. 3.52c y 3.52d, donde únicamente se observan pequeñas grietas a través de los granos α . Sin embargo, la presencia de tensiones residuales de compresión detectadas mediante DRX pone de manifiesto que las superficies analizadas han sido deformadas. Para observar posibles cambios microestructurales sería necesario recurrir a alguna técnica más específica como, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión (TEM), para analizar el aumento de la densidad de dislocaciones con la deformación.

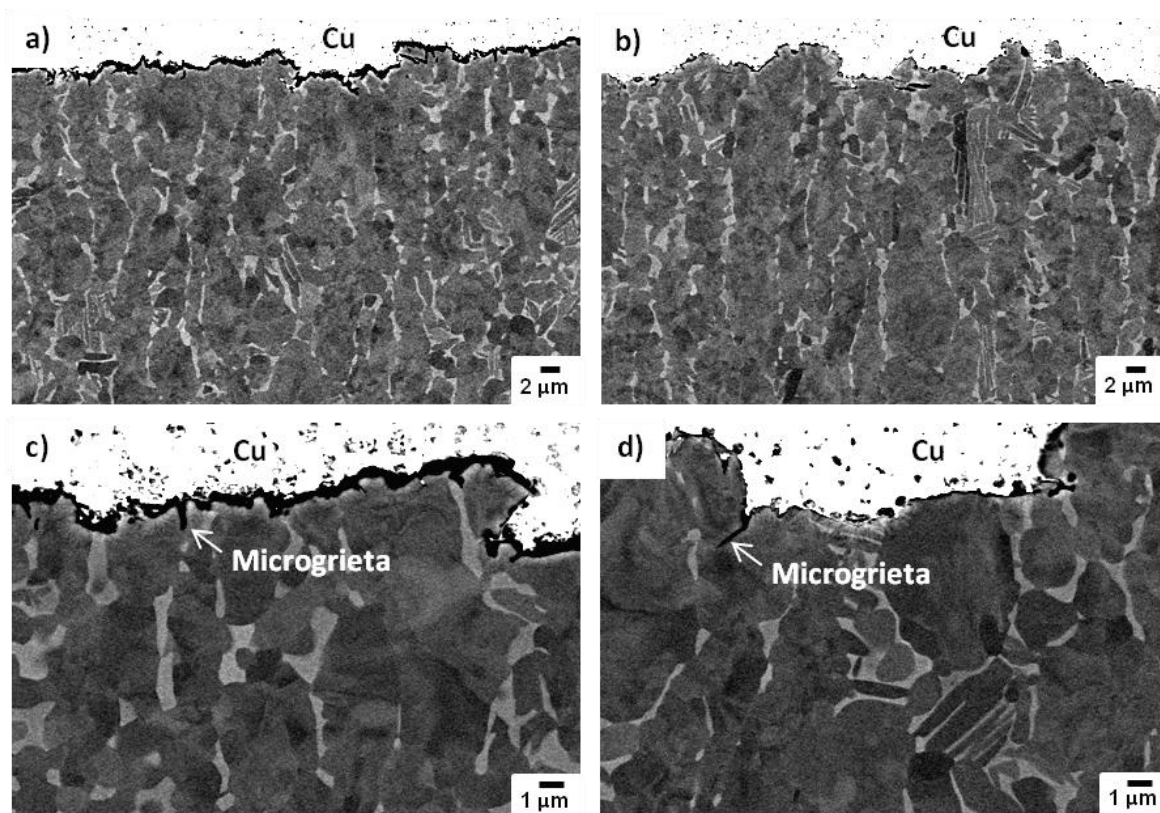


Fig. 3.52 Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del Ti6Al4V procesado con agua (a, c) $P = 360$ MPa y (b, d) $P = 240$ MPa.

3.1.5 Materiales procesados con “laser peening”

Del mismo modo que se hizo con el procesamiento de agua a alta presión, los parámetros del láser se variaron hasta conseguir dos condiciones que generasen superficies rugosas. Se modificó la densidad de potencia del láser manteniendo constantes el resto de parámetros, se cambió la densidad de pulsos combinándola con diferentes densidades de potencia, se probaron distintos solapamientos entre pulsos y se utilizó la longitud de onda del verde ($\lambda=532$ nm) y del infrarrojo ($\lambda=1064$ nm). Por claridad, en este trabajo no se muestran los resultados obtenidos con todos los parámetros de procesamiento utilizados, sino sólo los provenientes de las dos condiciones con las que se alcanzaron niveles de rugosidad superiores a los de las muestras de referencia (pulida y lijada a

2400), aunque inferiores a los obtenidos con granallado y con agua. La Tabla 3.17 recoge los parámetros más relevantes con los que se hicieron estos dos procesados de mayor interés, que se diferencian en el número de pulsos del láser que genera cada huella sobre un mismo punto de la superficie antes de desplazarse para formar la siguiente huella.

La energía aplicada en cada pulso viene dada por la potencia del láser (P) y la frecuencia (ν), que son fijas en estos ensayos. Es decir:

$$E = \frac{P}{\nu} = \frac{42}{30} = 1,4 J \quad (3.8)$$

Tabla 3.17 Parámetros de procesamiento con “laser peening” para las dos condiciones de mayor interés.

Número de pulsos/huella	Densidad de pulsos (pulsos cm^{-2})	Longitud de onda (λ)	Potencia del láser (W)	Frecuencia (Hz)	Energía/pulso (J)	Densidad de potencia (GW cm^{-2})	Solape entre pulsos (%)	\varnothing huella (mm)
1	421	1064	42	30	1,4	3	80	2,4
6	2524							

3.1.5.1 ACERO 316 LVM

Los valores de rugosidad, R_a y R_z , alcanzados en las superficies del 316 LVM después de someter a las muestras al procesamiento de “laser peening”, se presentan en la Tabla 3.18. Atendiendo a los valores de R_a , se observa que cuando se aplica una densidad de pulsos de 2524 pulsos cm^{-2} , se obtiene un valor que es más del doble del obtenido cuando se procesa con 421 pulsos cm^{-2} . Además, se obtiene un incremento de rugosidad considerable en ambos casos en relación con las muestras pulida y lijada cuyos valores se presentan también en la Tabla 3.18.

Para analizar el grado de erosión debido al procesamiento se calculó la pérdida de material (M y V), Tabla 3.18, observándose que esta es mayor cuanto mayor es la densidad de pulsos aplicada.

Con ambas condiciones de procesamiento, las muestras experimentan un cambio de coloración similar, hacia un tono grisáceo, debido a la generación de una capa de óxido como consecuencia del efecto térmico provocado por el láser [21]. En comparación con una probeta lijada a 2400, Fig. 3.53, no sólo se aprecia el cambio de coloración, sino también la trayectoria que dejan los pulsos tras el impacto sobre la superficie y las huellas generadas por dichos pulsos. Estos se distinguen mejor en la imagen de microscopía óptica de la Fig. 3.53c.

Las imágenes de electrones secundarios de la Fig. 3.54, muestran la topografía del acero tratado con las dos condiciones. En ambos casos el aspecto es rugoso y parece haberse producido un desplazamiento del metal fundido por el láser. Este hecho es más evidente en la muestra procesada con 421 pulsos cm^{-2} , Fig. 3.54a, en la que se nota el desplazamiento del material hacia abajo (indicado con flecha), coincidiendo con la posición de la probeta durante el procesamiento. Observando las superficies a más aumentos, Fig. 3.55, se aprecian pequeños microporos y gotitas submicrométricas.

Tabla 3.18 Valores de R_a , R_z , M y V , en las muestras de 316 LVM en función de la densidad de pulsos del láser.

316 LVM	Pulido	Lijado a 2400	421 pulsos cm^{-2}	2524 pulsos cm^{-2}
R_a (μm)	$0,0059 \pm 0,0004$	$0,012 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,06$
R_z (μm)	$0,032 \pm 0,002$	$0,09 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,13$	$1,57 \pm 0,06$
M (g/cm^2)	-	-	$- 0,30 \times 10^{-3}$	$- 1,30 \times 10^{-3}$
V (cm^3)	-	-	$- 0,25 \times 10^{-3}$	$- 1,02 \times 10^{-3}$

La Fig. 3.56 muestra los diagramas de DRX (barrido θ - 2θ) de las dos probetas en los que se identifican los picos correspondientes a la fase γ -austenita, que están ligeramente ensanchados respecto a los de la muestra pulida, sección 3.1.1.1, lo que es más evidente en el caso de la muestra procesada con 2524 pulsos cm^{-2} . Esto indica un pequeño aumento de la deformación, que se cuantificó midiendo la anchura de los picos a mitad de su altura y se presenta en el diagrama de barras de la Fig. 3.57. Se observa una deformación $\varepsilon \sim 0,0003$ en la muestra procesada con 421 pulsos cm^{-2} y $\varepsilon \sim 0,0005$ en la procesada con 2524 pulsos cm^{-2} , frente a $\varepsilon \sim 0,00027$ de la pulida.

La presencia de óxidos se identificó mediante incidencia rasante y XPS. La Fig. 3.58 muestra los diagramas de DRX donde se observan los picos que corresponden a la fase γ -austenita y al óxido FeCr_2O_4 (cromita), con parámetro de red $a = 8,41 \text{ \AA}$. El análisis por el método Rietveld revela los porcentajes en masa de las distintas fases ($\sim 80\%$ de γ -austenita y $\sim 20\%$ de FeCr_2O_4 , con las dos densidades de pulsos del láser).

Las medidas de XPS en la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos indicaron la presencia de Fe y Cr, lo que confirma la formación de FeCr_2O_4 (cromita). Además, se identificaron pequeños porcentajes de Ni y Mo, Tabla 3.19. Los espectros de alta resolución del Fe $2p_{3/2}$ y Cr $2p_{3/2}$ se recogen en la Fig. 3.59.

En el caso del Fe $2p_{3/2}$, se aprecia la presencia de cuatro componentes asignadas a: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ a 708,3 eV, óxido de hierro (II) a 709,8 eV, óxido de hierro (III) a 711 eV y oxi-hidróxido de hierro (III) a 712,3 eV, además de hierro (II) a 715,6 eV [8]. No se aprecia la existencia de componente metálica (706,9 eV). El espectro del Cr $2p_{3/2}$ contiene dos componentes: óxido de cromo (III) a 576 eV e hidróxido de cromo (III) a 577,4 eV [9]. La posición del Ni podría corresponder con el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [9] y la señal del Mn es insignificante. La señal del Mo 3d es demasiado débil para llevar a cabo un buen ajuste, no obstante, se determinó la posición del pico Mo $3d_{5/2}$ en 232,2 eV, que sería indicativo de la presencia de Mo^{6+} [9].

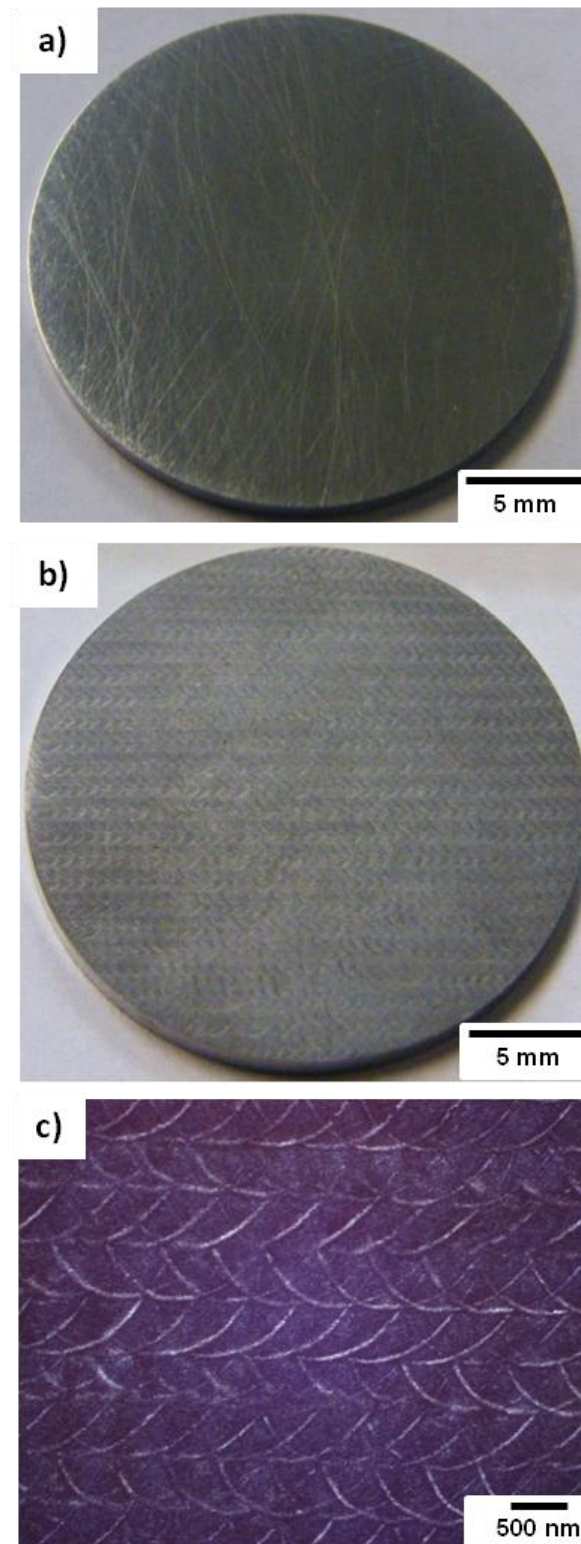


Fig. 3.53 Discos de 316 LVM (a) lijado a 2400 y (b) tratado con “laser peening” con 421 pulsos cm^{-2} , (c) imagen de MO: detalle de (b).

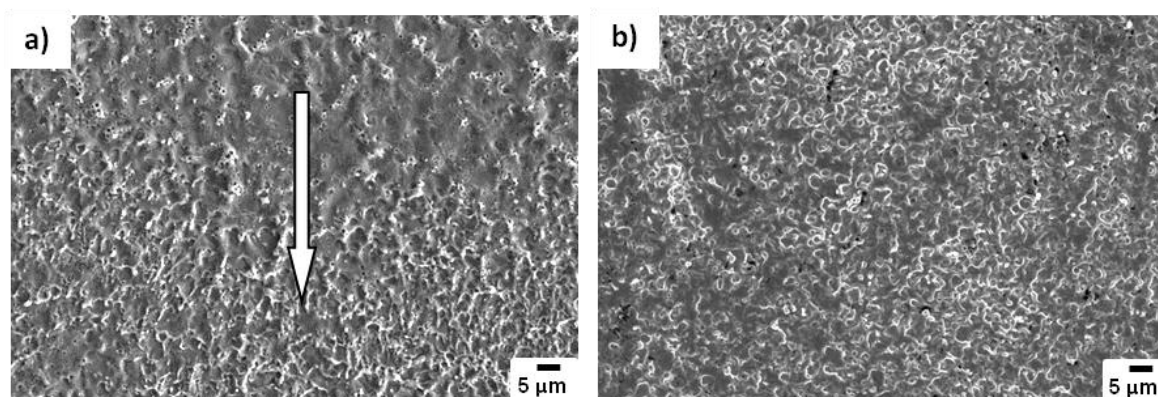


Fig. 3.54 Imágenes de electrones secundarios del 316 LVM tratado con “laser peening”: (a) 421 pulsos cm^{-2} y (b) 2524 pulsos cm^{-2} . La flecha indica el desplazamiento del material debido a la fusión de la superficie.

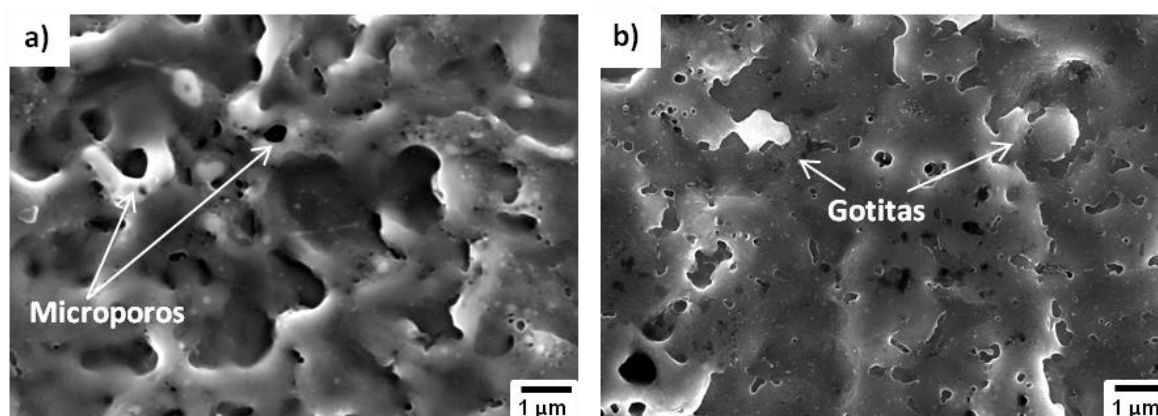


Fig. 3.55 Detalles de las imágenes de la Fig. 3.54: (a) 421 pulsos cm^{-2} y (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

En la Tabla 3.20 se muestran los parámetros de ajuste de los picos de los elementos así como sus posibles asignaciones. También se ha llevado a cabo el cálculo de la fracción catiónica de Fe, Cr, Ni, Mn y Mo en la capa exterior, Fig. 3.60.

Así mismo, se determinaron las tensiones residuales mediante DRX. La Fig. 3.61 muestra el ajuste por mínimos cuadrados de la función de Pearson de las muestras procesadas y la Tabla 3.21 recoge los valores de las tensiones residuales que en los dos casos son de tracción, al contrario de lo que ocurre en las muestras granalladas y procesadas con agua, que son de compresión. Estas tensiones de tracción deben compensarse con tensiones residuales de compresión. Para comprobar si esto se cumple y determinar la profundidad a la que se produce la compresión, se recurrió al análisis mediante DRX en profundidad en el Centro Tecnológico AIMEN. Para ello se midieron las tensiones residuales en superficie y en diferentes profundidades después del desbaste químico. En la Fig. 3.62a se muestra el método de aplicación del reactivo de desbaste y en la Fig. 3.62b el aspecto que presentaban las superficies después del mismo.

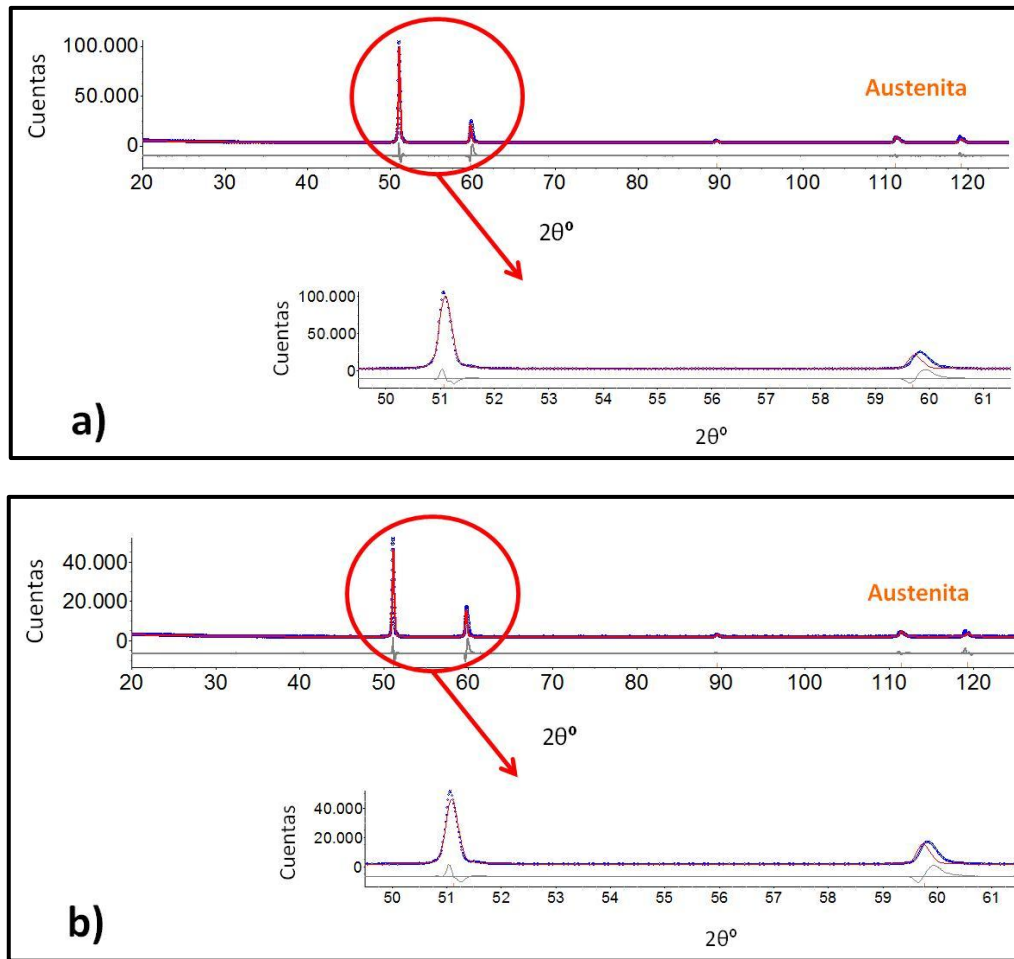


Fig. 3.56 Diagrama de DRX (barrido θ - 2θ) de las muestras de 316 LVM tratadas con “laser peening”: (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

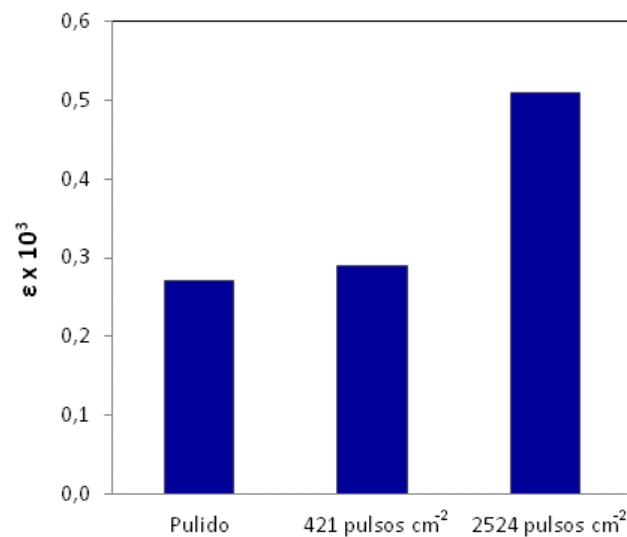


Fig. 3.57 Deformación del 316LVM en las muestras pulida y procesadas con “laser peening” con ambas densidades de pulsos.

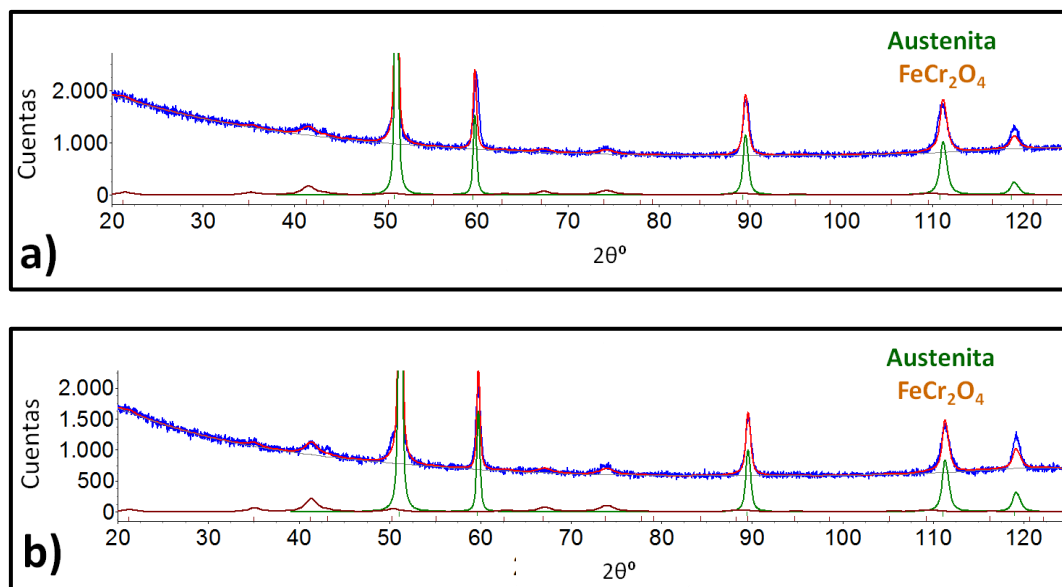


Fig. 3.58 Diagrama de DRX (incidencia rasante) de las muestras del 316 LVM tratadas con “laser peening”: (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

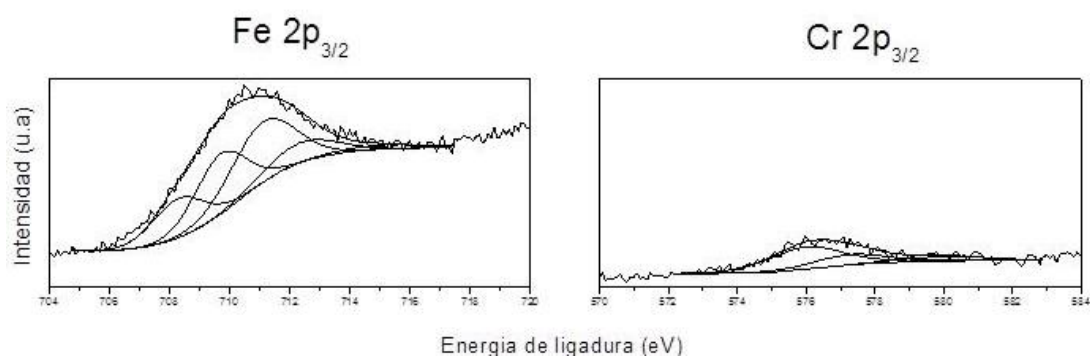


Fig. 3.59 Espectros de XPS de alta resolución correspondientes al pico Fe 2p_{3/2} y Cr 2p_{3/2} para la muestra de 316 LVM procesada con “laser peening” con 2524 pulsos cm^{-2} .

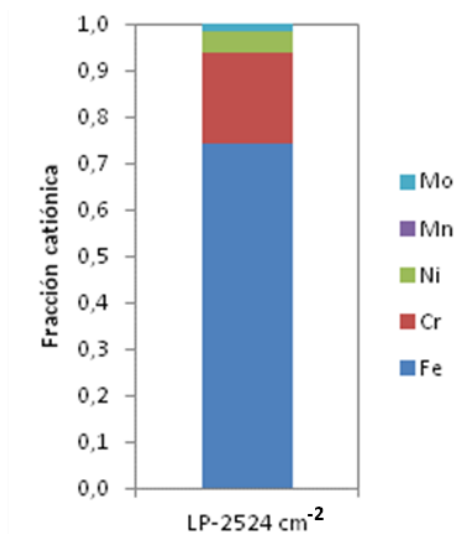


Fig. 3.60 Fracción catiónica de Fe, Cr, Ni, Mn y Mo para el 316 LVM procesado con 2524 pulsos cm^{-2} .

Tabla 3.19 Composición, en porcentaje atómico de elemento, de la superficie del 316 LVM procesada con “laser peening” con 2524 pulsos cm^{-2} .

% atómico de elementos	O	C	Fe	Cr	Ni	Mo
2524 pulsos cm^{-2}	34,5	58,8	5,0	1,3	0,3	0,1

Tabla 3.20 Parámetros de ajuste de los picos de los elementos y sus posibles asignaciones.

Elemento	Asignación	Posición del pico ($\pm 0,5$ eV)
O 1s	O^{2-}	529,8
	OH^-	531,8
	H_2O	533,3
C 1s	$\text{Fe}_3\text{C}/\text{TiC}$	283,7
	C-C	285,0
	C-O	286,6
	C=O	288,8
Fe $2p_{3/2}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$	708,3
	FeO	709,8
	Fe_2O_3	711,0
	FeOOH	712,3
Cr $2p_{3/2}$	Cr_2O_3	576,0
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	577,4
Mo $3d_{5/2}$	Mo^{6+}	232,2

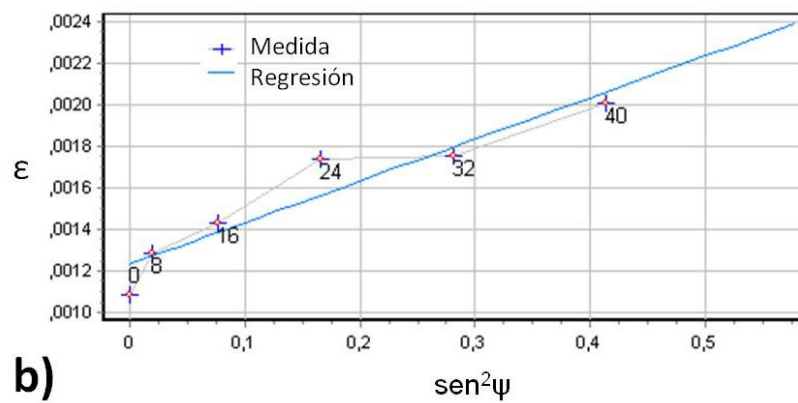
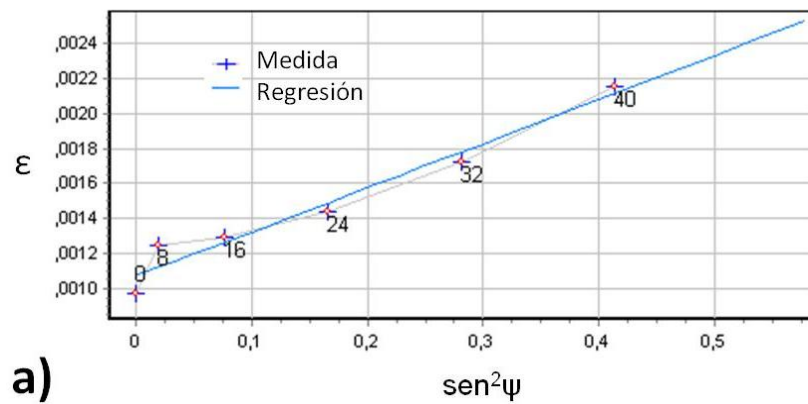
Tabla 3.21 Tensiones residuales obtenidas por DRX en las superficies del 316 LVM procesadas con “laser peening”.

316 LVM PROCESADO CON “LASER PEENING”		
Densidad de pulsos (pulsos cm^{-2})	421	2524
Tensión residual (MPa)	$493,5 \pm 50,1$	$392,1 \pm 66,1$

Como se explicó en el capítulo anterior, la medida de la profundidad se realizó después de cada desbaste por duplicado mediante perfilometría en la parte central del perfil. En la gráfica de la Fig. 3.63 se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de cada probeta después del quinto desbaste.

En la Fig. 3.64 se presentan las tensiones residuales en las profundidades medidas, donde se observa que al ir avanzando en la profundidad de desbaste el nivel de tensiones residuales baja intensamente hasta las 8 - 9 μm , donde se produce un cambio de pendiente a partir del cual la disminución de tensiones residuales es menor, hasta alcanzar el valor nulo en torno a 32 – 35 μm . Debido a las limitaciones de la técnica de desbaste no se pudo profundizar más, pero estos

resultados parecen indicar que a profundidades superiores a las 32 - 35 μm podrían haberse generado tensiones residuales de compresión que compensarían las de tracción.



Material	Hkl	λ	2θ	ν	E (MPa)
Acero 316	222	Co-K α 1	119,213	0,260	246200

Fig. 3.61 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en las muestras de 316 LVM procesadas con “laser peening” con (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

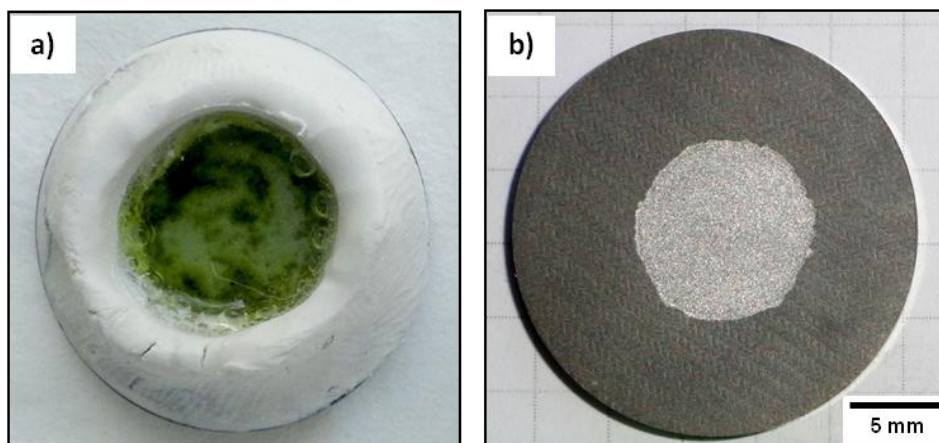


Fig. 3.62 (a) Montaje de aplicación del reactivo de desbaste químico y (b) aspecto que presentan las superficies después del mismo.

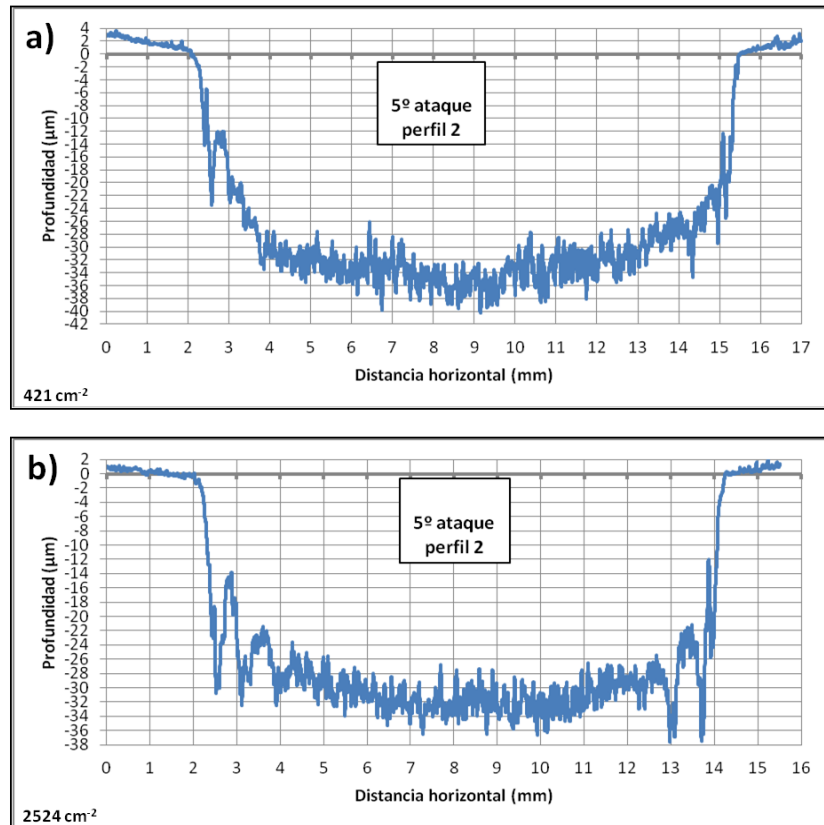


Fig. 3.63 Perfiles obtenidos después del quinto desbaste para las muestras procesadas con (a) 421 pulsos cm^{-2} y (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

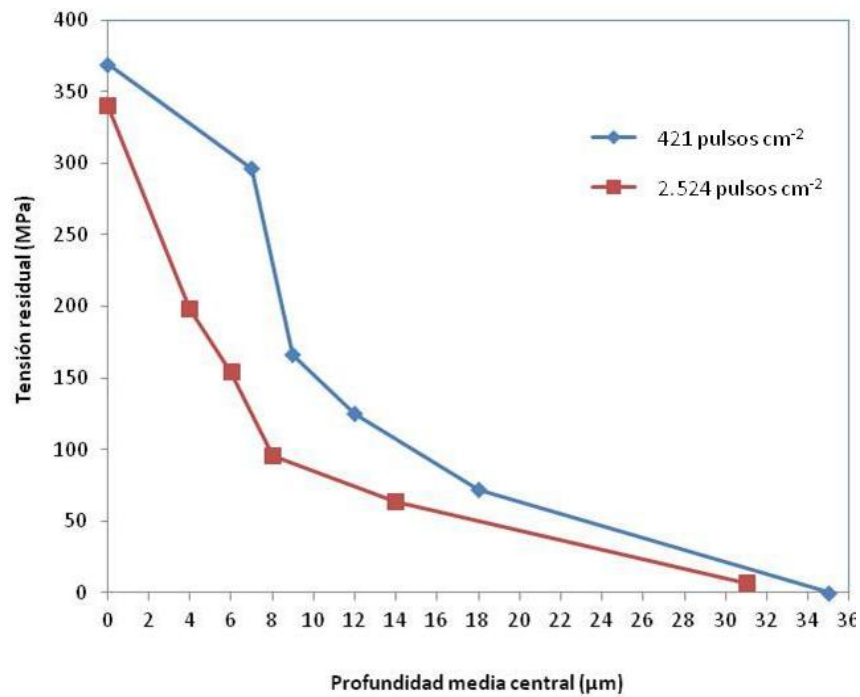


Fig. 3.64 Variación de las tensiones residuales con la profundidad, del 316 LVM procesado con “laser peening”.

Las imágenes de electrones retrodispersados correspondientes a las secciones transversales de las muestras procesadas con 421 pulsos cm^{-2} , Fig. 3.65a y con 2524 pulsos cm^{-2} , Fig. 3.65b, no presentan diferencias en el tamaño de grano ni maclas de deformación, sin embargo, en las proximidades de las superficies ($\sim 1 \mu\text{m}$ de profundidad), se observa una zona brillante que corresponde a la afectada por el procesamiento, la cual se aprecia mejor a más aumentos. El contraste puede deberse a la deformación inducida por el láser.

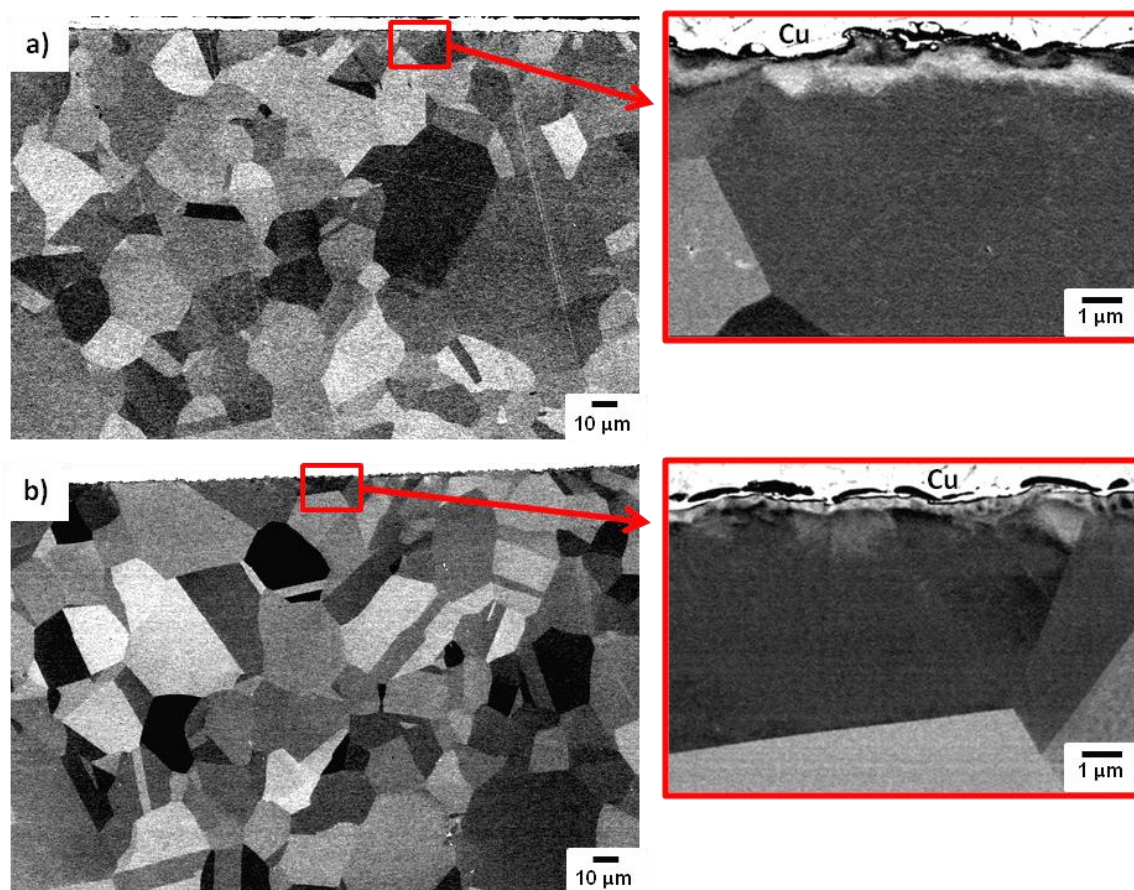


Fig. 3.65 Imágenes de electrones retrodispersados de las secciones transversales de las muestras de 316 LVM tratadas con “laser peening”: (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

3.1.5.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Igual que el acero, las muestras de Ti6Al4V se sometieron a una serie de tratamientos hasta conseguir unos parámetros de procesamiento láser que generasen superficies rugosas. Los parámetros seleccionados para este estudio fueron los mismos que para el acero.

Los valores de rugosidad, R_a y R_z , se muestran en la Tabla 3.22. Atendiendo a los valores de R_a , se observa que cuando se aplica una densidad de 2524 pulsos cm^{-2} , se obtiene un valor doble al obtenido cuando se procesa con 421 pulsos cm^{-2} . En ambos casos la rugosidad aumenta considerablemente en relación con las muestras pulida y lijada. En cuanto a la pérdida de material, se observa que esta es mayor cuanto mayor es la densidad de pulsos, como ocurría en el caso del acero, lo que se manifiesta en los valores de M y V , Tabla 3.22.

Tabla 3.22 Valores de rugosidad, R_a , R_z , variación de masa por unidad de área geométrica, M , y pérdida de volumen, V , en las muestras de Ti6Al4V en función de la densidad de pulsos del láser.

Ti6Al4V	Pulido	Lijado a 2400	421 pulsos cm^{-2}	2524 pulsos cm^{-2}
R_a (μm)	$0,006 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$	$0,17 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,12$
R_z (μm)	$0,031 \pm 0,003$	$0,32 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,07$	$2,00 \pm 0,17$
M (g/cm^2)	-	-	$-0,06 \times 10^{-3}$	$-0,73 \times 10^{-3}$
V (cm^3)	-	-	$-0,22 \times 10^{-3}$	$-1,02 \times 10^{-3}$

La Fig. 3.66a muestra una probeta de Ti6Al4V desbastada hasta lija de 2400 y la Fig. 3.66b una procesada con la densidad de 421 pulsos cm^{-2} , con aspecto similar a la tratada con 2524 pulsos cm^{-2} (no mostrada). Las probetas procesadas experimentan un cambio de coloración hacia un tono azulado, que indica la formación de una capa de óxido sobre la superficie. Además, se observa la trayectoria que dejan los pulsos tras el impacto y las huellas generadas, las cuales se aprecian mejor en la imagen de MO de la Fig. 3.66c.

Para comprobar la adherencia de la nueva capa de óxido se realizaron huellas de microindentación sobre las superficies, con un indentador Vickers y una carga de 1 kg. La Fig. 3.67 muestra imágenes MO de una huella Vickers sobre la superficie procesada con 421 pulsos cm^{-2} , en la que se observa que ni alrededor, Fig. 3.67a, ni en el interior de la huella, Fig. 3.67b, se produce desconchado, confirmando que la capa está firmemente adherida.

En las imágenes de electrones secundarios de la Fig. 3.68 se presentan las superficies del Ti6Al4V procesadas con las dos condiciones en estudio. Ambas tienen una topografía similar, uniforme y homogénea. Con mayores aumentos, Fig. 3.69, se aprecian zonas de tamaño homogéneo en torno a 1 - 3 μm , delimitadas por grietas submicrométricas y acompañadas de microporosidad.

La naturaleza del óxido formado se determinó mediante DRX (barrido θ -2 θ). La Fig. 3.70a corresponde al diagrama de difracción de la muestra procesada con la menor densidad de pulsos (421 pulsos cm^{-2}) donde se observan los picos correspondientes a las fases α y β de la aleación de Ti6Al4V. Además se detecta una fase con estructura cristalina CCC, que corresponde al óxido de titanio metaestable TiO , con parámetro de red: $a = 4,16 \text{ \AA}$. En la Fig. 3.70b se presenta el diagrama de difracción de la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos (2524 pulsos cm^{-2}) en el que además de las fases observadas en la muestra anterior (α , β y TiO), se detecta una fase con estructura cristalina HC correspondiente al óxido de titanio, TiO_2 , tipo rutilo.

Para una mejor visualización de los picos de difracción se realizó un zoom de la zona que se encuentra en $2\theta = 35^\circ - 70^\circ$. Los porcentajes de cada una de las fases se detallan en la Tabla 3.23, donde se observa mayor cantidad de TiO cuando la densidad de pulsos es mayor, además de un pequeño porcentaje de TiO_2 .

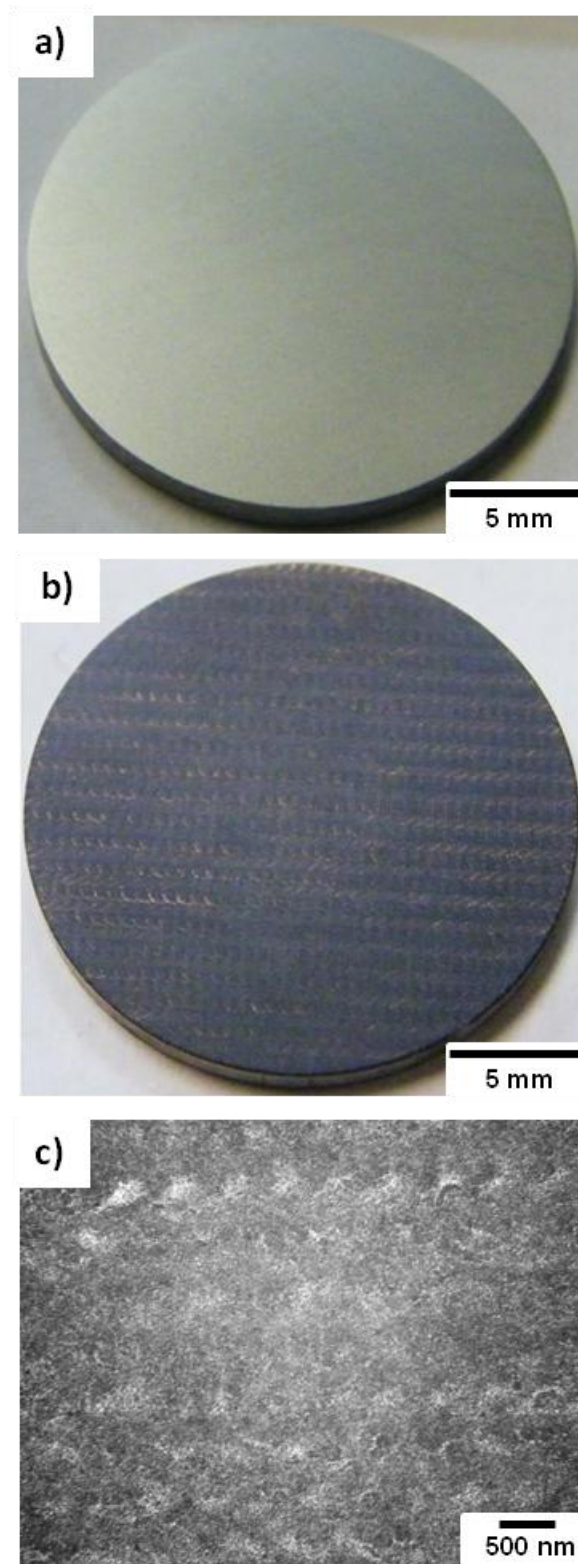


Fig. 3.66 Discos de Ti6Al4V (a) lijado a 2400 y (b) tratado con “laser peening” con 421 pulsos cm^{-2} , (c) imagen MO: detalle de (b).

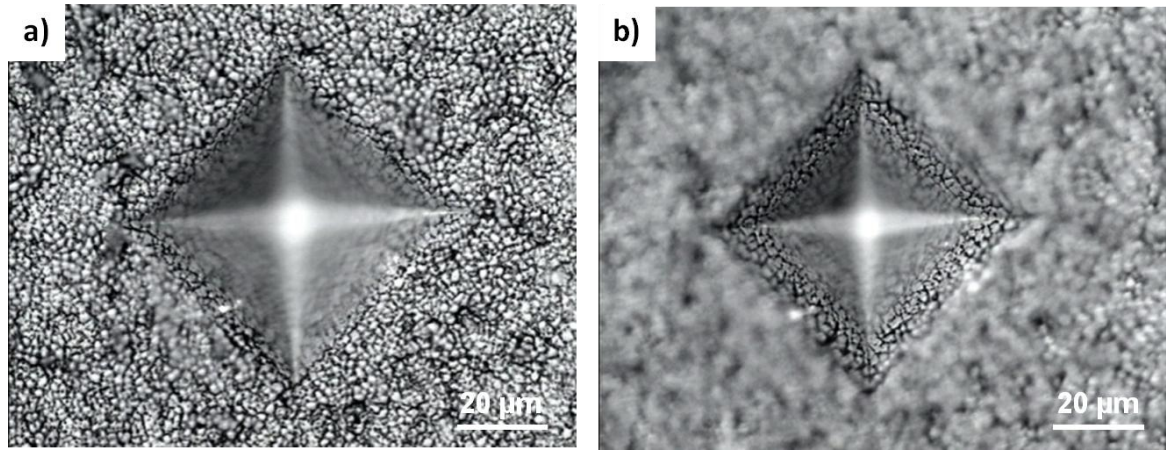


Fig. 3.67 Huella de microindentación sobre la superficie de Ti6Al4V procesada con “laser peening” con 421 pulsos cm^{-2} , enfocando (a) la periferia, (b) el interior de la huella.

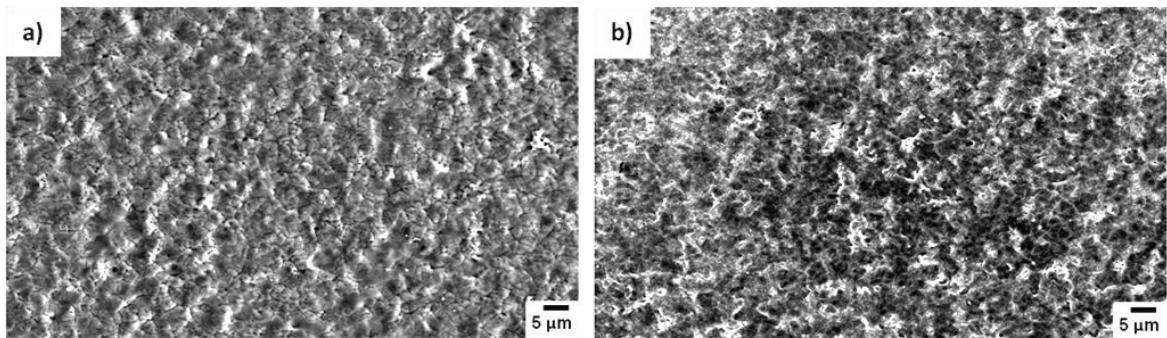


Fig. 3.68 Imágenes de electrones secundarios de las muestras de Ti6Al4V tratadas con “laser peening”: (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

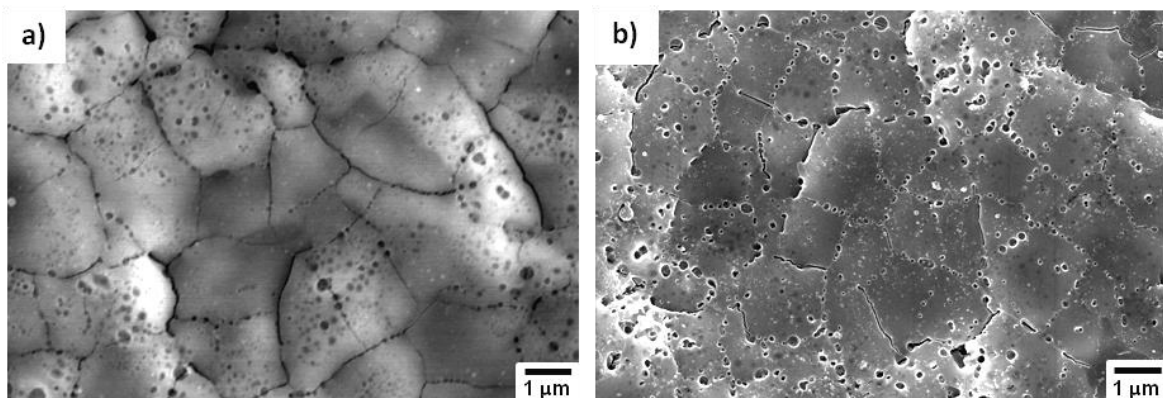


Fig. 3.69 Detalles de las imágenes de la Fig. 3.68: (a) 421 pulsos cm^{-2} , (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

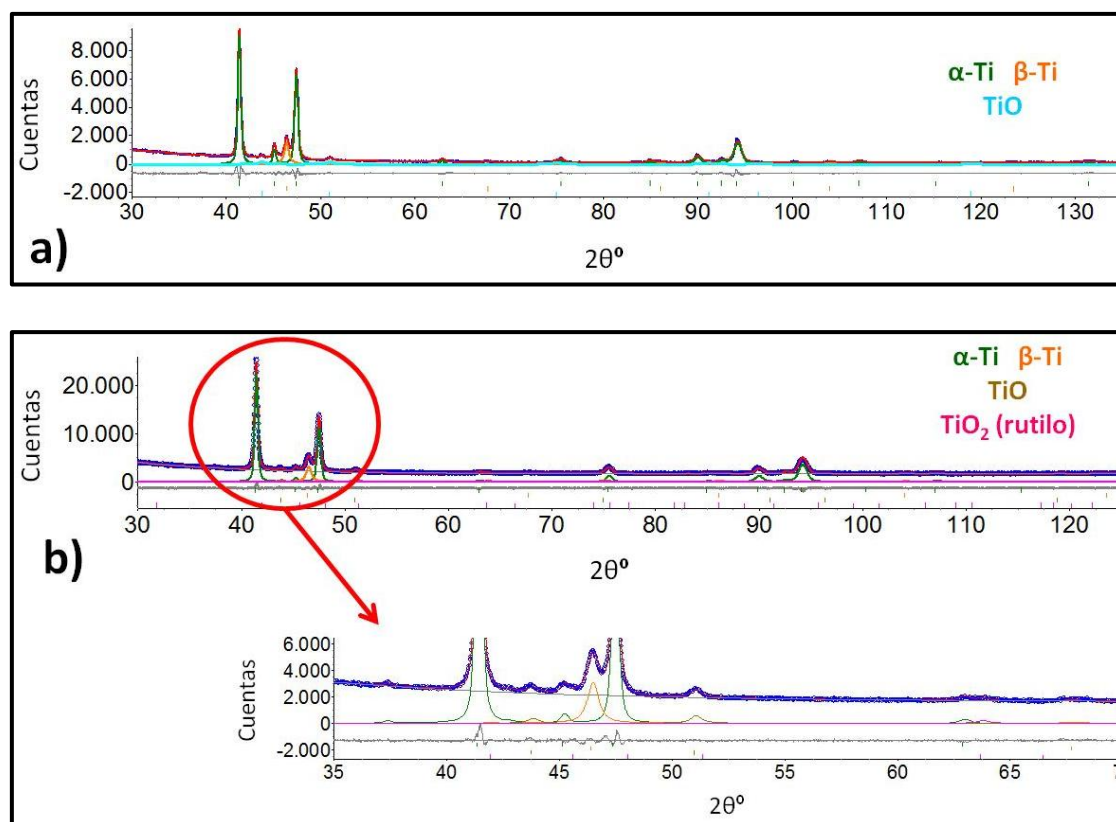


Fig. 3.70 Diagrama de DRX del Ti6Al4V tratado con (a) 421 y (b) 2524 pulsos cm^{-2} (barrido 0-20).

Tabla 3.23 Porcentaje en masa de cada fase presente en las superficies del Ti6Al4V (pulida y procesadas con “laser peening” con 421 y 2524 pulsos cm^{-2}) (barrido 0-20).

Ti6Al4V		Fase α	Fase β	TiO	TiO ₂ (rutilo)
Composición (% masa)	Pulida	86	14	-	-
	421 pulsos cm^{-2}	65	22	13	-
	2524 pulsos cm^{-2}	62	18	19	1

De la misma manera que se hizo en el caso del acero, para tener una información más detallada acerca de la composición de la capa de óxido formada en la superficie, se recurrió a las medidas de XPS en la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos, y se observó la presencia de Ti y Al pero no V, lo que pone de manifiesto que además de óxidos de titanio, la superficie contiene un óxido de aluminio o un óxido mixto de titanio y aluminio, que no fue detectado mediante DRX, Tabla 3.24.

Los espectros de alta resolución del Ti $2p_{3/2}$ y Al $2p$ se muestran en la Fig. 3.71. La posición del pico del Ti $2p_{3/2}$ es 458,6 eV, que corresponde con el valor generalmente aceptado en la literatura para Ti^{4+} en TiO_2 [14-15]. En el caso del Al, la posición del pico $2p$ concuerda con la que aparece en la literatura para el Al^{3+} , posiblemente como Al_2O_3 [16]. En la Tabla 3.25 se muestran los parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos así como sus posibles asignaciones.

Tabla 3.24 Composición, en porcentaje atómico de elemento, de la superficie del Ti6Al4V procesado con “laser peening” con 2524 pulsos cm^{-2} .

% atómico de elementos	O	C	Ti	Al
2524 pulsos cm^{-2}	41,3	50,1	5,8	2,7

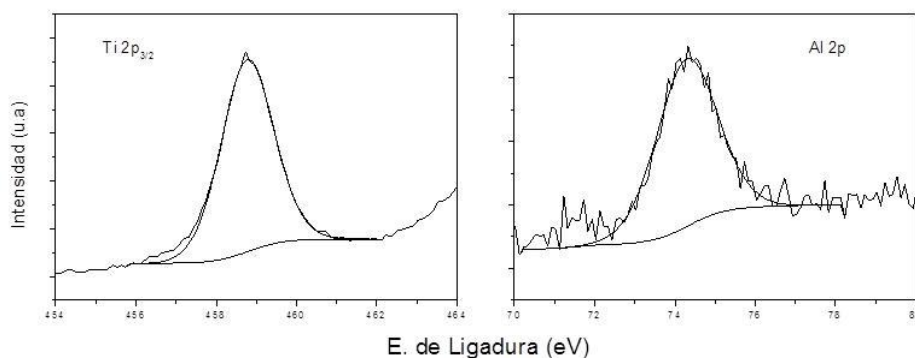


Fig. 3.71 Espectros de XPS de alta resolución correspondientes al pico $\text{Ti } 2p_{3/2}$ y $\text{Al } 2p$ para la muestra de Ti6Al4V procesada con “laser peening” con 2524 pulsos cm^{-2} .

Tabla 3.25 Parámetros de ajuste de los picos de los diferentes elementos y sus posibles asignaciones.

Elemento	Asignación	Posición del pico ($\pm 0,5$ eV)
O 1s	O^{2-}	529,8
	OH^-	531,8
	H_2O	533,3
C 1s	$\text{Fe}_3\text{C/TiC}$	283,7
	C-C	285,0
	C-O	286,6
	C=O	288,8
Ti $2p_{3/2}$	TiO_2	458,6
Al 2p	$\text{Al}^{3+} (\text{Al}_2\text{O}_3)$	74,2

En la Fig. 3.72 se representa la deformación de la muestra pulida y las procesadas con “laser peening”, calculada mediante DRX. La muestra pulida está ligeramente deformada, ($\epsilon \sim 0,0005$ para la fase α y $\epsilon \sim 0,0011$ para la β). Con las dos densidades de pulsos aumenta la deformación en ambas fases, siendo mayor en la β que en la α . A pesar de la diferencia de la densidad de pulsos empleada, se obtiene prácticamente el mismo grado de deformación en ambos casos.

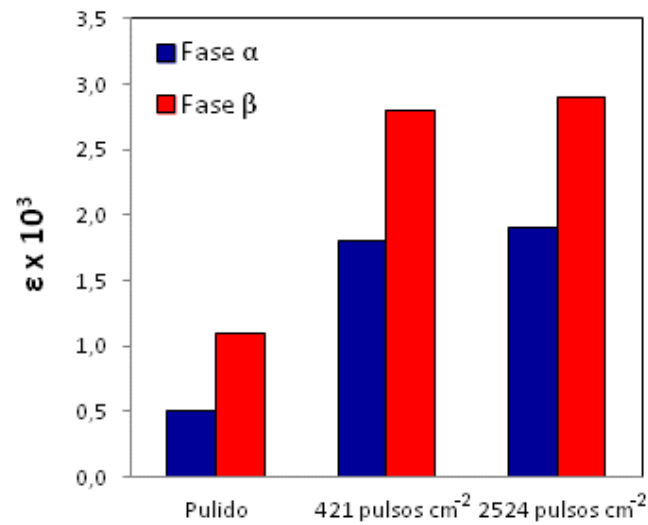
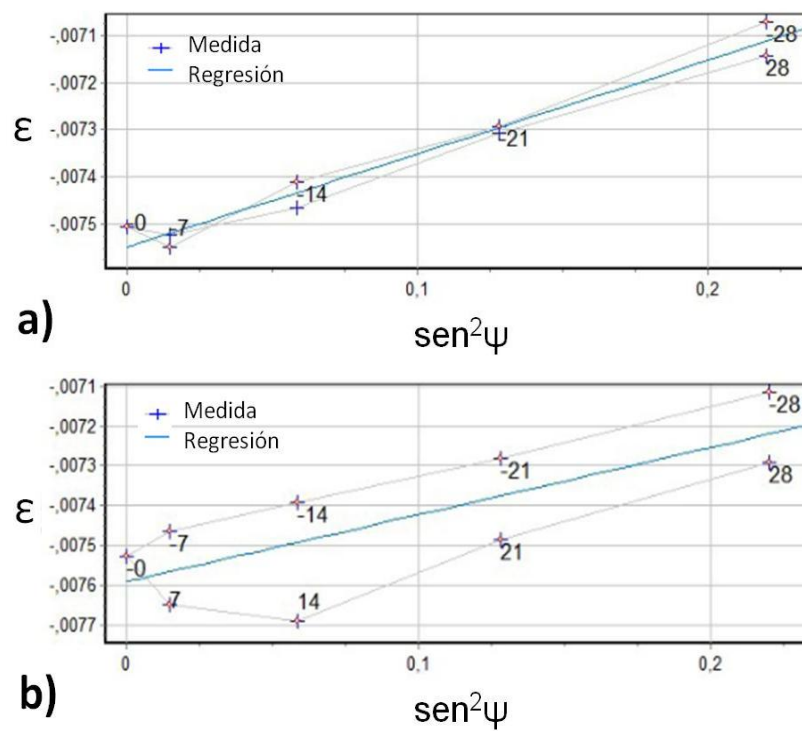


Fig. 3.72 Grado de deformación de las fases α y β presentes en las superficies de Ti6Al4V, pulida y procesadas con “laser peening”.



Material	hkl	λ	2θ	Poisson (ν)	Young (E)
Ti	203	Co-Ka1	129,507	0,320	114943

Fig. 3.73 Ajuste por mínimos cuadrados a una función de Pearson para la determinación de tensiones residuales en las muestras de Ti6Al4V procesadas con “laser peening” con (a) 421 pulsos cm⁻², (b) 2524 pulsos cm⁻².

Así mismo, la Fig. 3.73 muestra el ajuste por mínimos cuadrados de la función de Pearson de las muestras de Ti6Al4V procesadas con “laser peening” para la determinación de las tensiones

residuales mediante DRX. La Tabla 3.26 recoge los valores de las tensiones que, igual que en el caso del acero, son de tracción, sin embargo, su magnitud es bastante menor

Tabla 3.26 Tensiones residuales obtenidas por DRX en las superficies de Ti6Al4V procesadas con “laser peening”.

Ti6Al4V PROCESADO CON “LASER PEENING”		
Densidad de pulsos (pulsos cm^{-2})	421	2524
Tensión residual (MPa)	172 ± 11	147 ± 45

Las Fig. 3.74 y 3.75 presentan las secciones transversales de las muestras de la aleación Ti6Al4V procesadas con “laser peening” con los parámetros en estudio. Mediante MEB no se observan cambios microestructurales, a pesar de la deformación calculada mediante DRX.

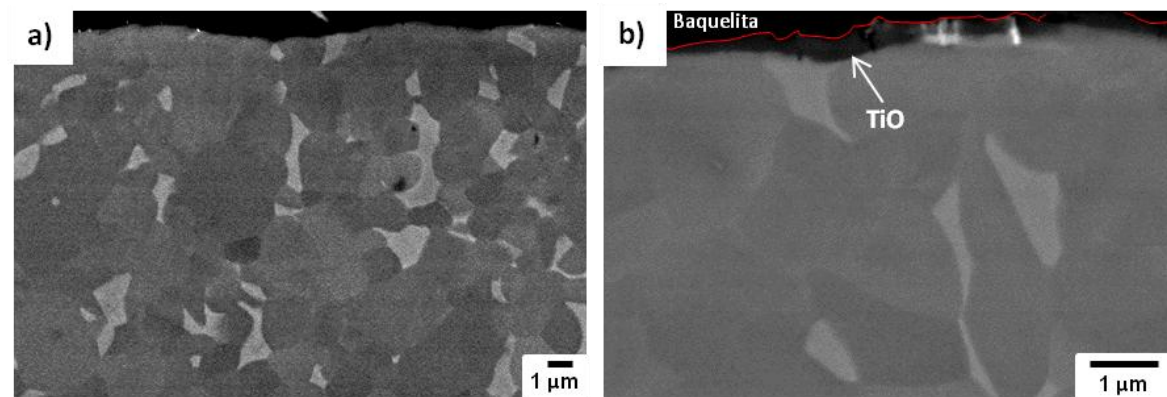
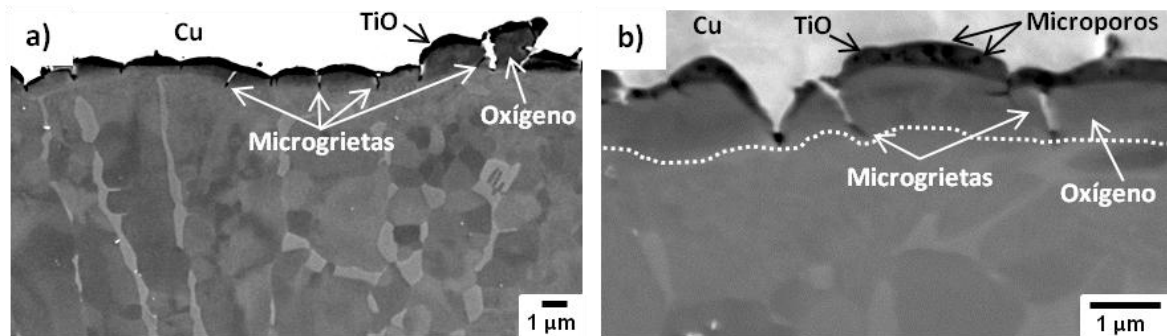


Fig. 3.75 (a) Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal de la muestra de Ti6Al4V tratada con “laser peening” con 2524 pulsos cm^{-2} , (b) detalle de (a). Para una mejor visualización del óxido formado en la superficie, se ha dibujado una línea roja que la separa de la baquelita.

En la muestra procesada con la menor densidad de pulsos (421 pulsos cm^{-2}), Fig. 3.74a, se observa la presencia de grietas, más o menos equidistantes, que alcanzan una profundidad de

aproximadamente 1 μm . También se aprecia una zona oscurecida con un espesor de ~ 400 nm desde la superficie que presenta microporosidad, lo que se observa mejor a más aumentos, Fig. 3.74b. Esta zona corresponde a la capa de óxido de titanio, TiO_2 , bajo la cual se aprecia otra capa, algo menos oscurecida, hasta ~ 1 μm de distancia a la superficie, coincidiendo con la profundidad alcanzada por las grietas, que podría corresponder a la difusión de oxígeno hacia el interior de la probeta. En cambio, en la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos (2524 pulsos cm^{-2}), Fig. 3.75b, sólo se aprecia la zona más oscura, que corresponde a la capa de TiO_2 .

3.2 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL ACERO 316 LVM

El acero inoxidable austenítico 316 LVM es un material paramagnético, sin embargo, durante los procesos de deformación plástica puede inducirse la formación de la fase α' -martensita que es ferromagnética [22-26]. Estudios previos demuestran que los procesos de granallado generan fracciones en volumen pequeñas de dicha fase α' -martensita [5-6].

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía de fuerza magnética (MFM) de las muestras de acero 316 LVM granalladas con partículas de alúmina y zircona, que no sólo manifiestan la presencia de fase α' -martensita, sino que además dan información de la distribución de dicha fase.

Por otro lado, se presentan los ciclos de histéresis de las muestras de acero procesadas con agua y “laser peening”, realizados para la determinación de la posible presencia de fase α' -martensita.

3.2.1 Materiales granallados

Las imágenes de MFM van acompañadas por imágenes AFM para correlacionar la señal magnética obtenida con la topografía. En las imágenes de MFM aparecen contrastes oscuros, que corresponden con interacciones atractivas entre la punta y la muestra, y contrastes claros, asociados a las regiones donde hay una interacción repulsiva. No se ha encontrado correlación entre la topografía y la señal magnética.

La Fig. 3.76a muestra la imagen topográfica (AFM), y la Fig. 3.76b la imagen magnética (MFM), de la sección de la SG-Zircona recogiendo un espesor de unas 40 micras. Los contrastes blanco y negro (α' -martensita) se observan solo en las primeras 20 micras, donde la fase α' , de tamaño submicrométrico, coexiste con la fase γ , caracterizada por la ausencia de señal magnética, tal y como encontró Multigner y col. en muestras de acero 316 LVM granalladas con partículas similares [5]. En las regiones enmarcadas con líneas de puntos azules y verdes se pone de manifiesto la heterogeneidad de la distribución de la fase α' -martensita. La Fig. 3.77a muestra la imagen AFM y la Fig. 3.77b la imagen MFM de la SG-Zircona a mayores aumentos en la que se aprecia que a medida que nos acercamos a la superficie existe una densidad más alta de fase magnética. Se observa además que la fase α' -martensita está dispuesta a lo largo de líneas paralelas, lo que indica que podría haber nucleado en las dislocaciones o defectos de apilamiento [27], o en

las intersecciones de las maclas inducidas por deformación o sobre ellas, tal y como se observó en los trabajos de Multigner y col. [5].

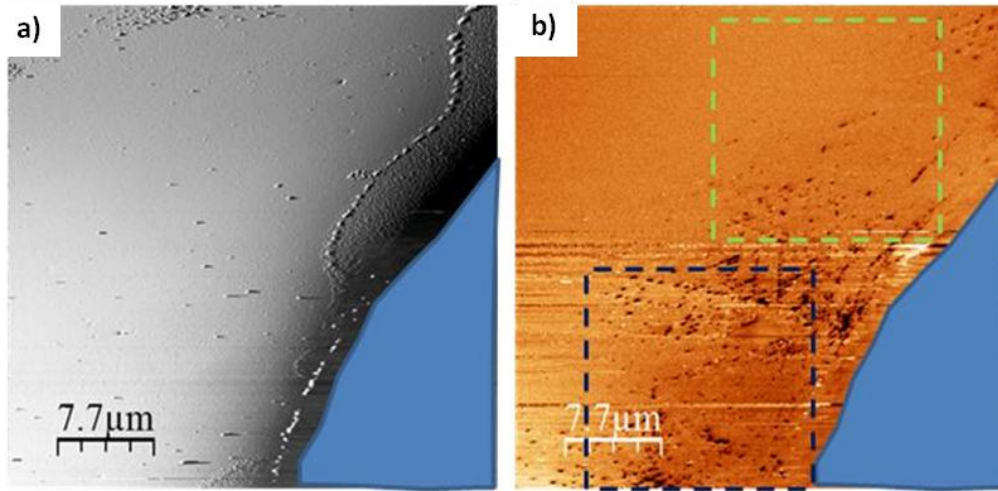


Fig. 3.76 Imágenes (a) AFM y (b) MFM de la sección transversal de la SG-Zircona. El borde de la muestra queda a la derecha de la imagen.

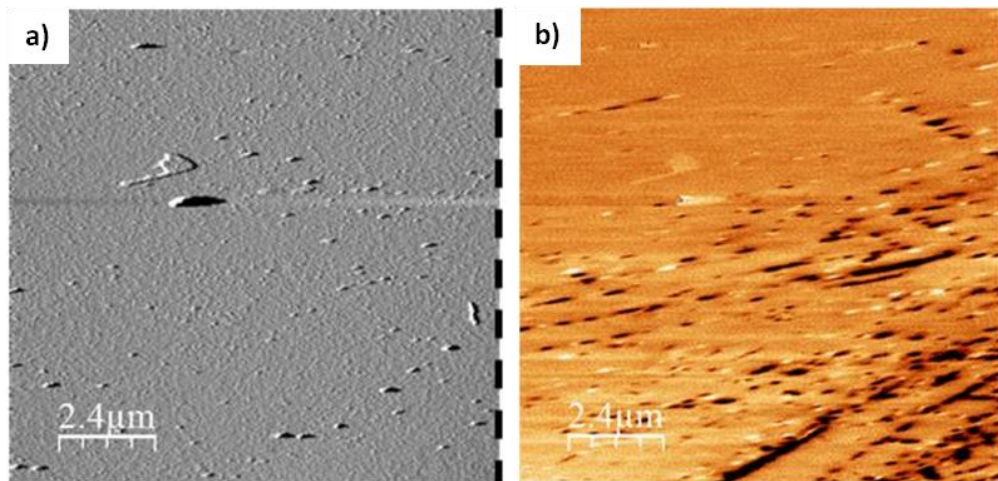


Fig. 3.77 Imágenes con más aumentos de (a) AFM y (b) MFM, en la sección transversal de la muestra SG-Zircona. El borde queda a la derecha de la imagen (líneas negras discontinuas).

En la Fig. 3.78 se aprecia que en la muestra SG-Alúmina el contraste magnético aparece a mayores profundidades que en la SG-Zircona. La distancia máxima a la que se ha observado la mayor parte de los dominios magnéticos es de unas 30 μm y éstos se ven dispuestos sobre líneas paralelas, como ocurría en la SG-Zircona.

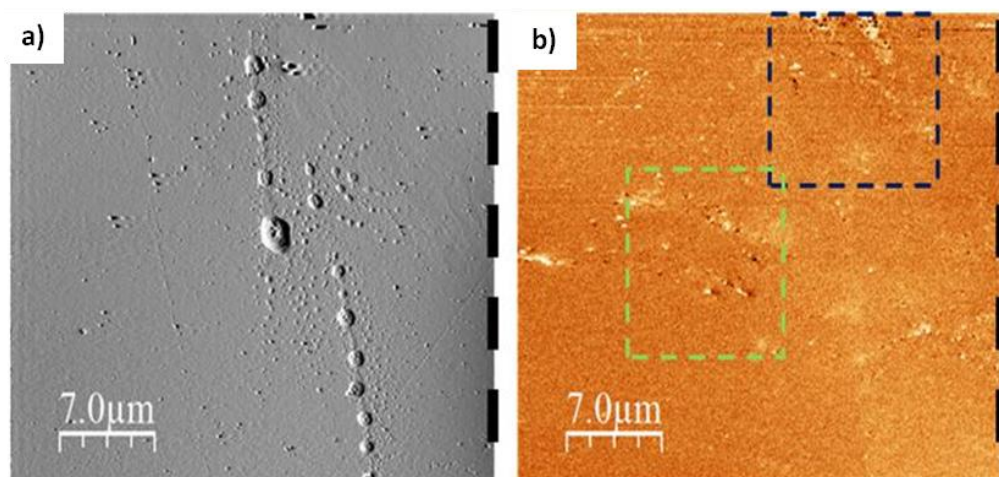


Fig. 3.78 Imágenes (a) AFM y (b) MFM de la sección transversal de la SG-Alúmina. El borde queda a la derecha de la imagen (líneas negras discontinuas).

3.2.2 Materiales granallados y tratados térmicamente

Las muestras de acero 316 LVM granalladas también se analizaron mediante MFM después de los tratamientos térmicos de 700°C / 2 min y 1 hora, para estudiar la evolución de la fase α' . Es bien conocido que después de un tratamiento térmico determinado, en algunos aceros la fase α' revierte a la fase γ de tamaño y forma similares [28-32]. De esta reversión podría resultar un aumento en la resistencia, lo que se atribuiría principalmente a la alta densidad de dislocaciones de la nueva fase γ [28].

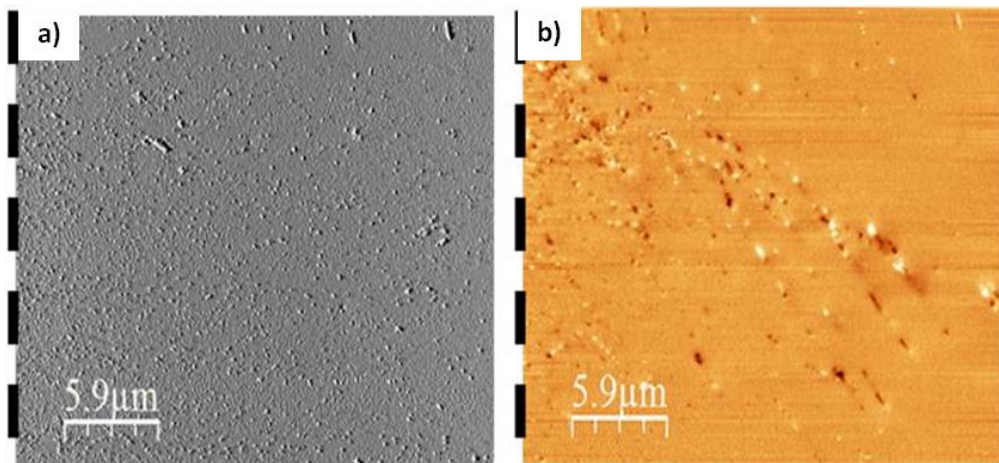


Fig. 3.79 Imágenes (a) AFM y (b) MFM de la sección transversal de la SG-Zircona con 700°C / 2min. El borde queda a la izquierda de la imagen (líneas negras discontinuas).

La Fig. 3.79 muestra imágenes AFM y MFM de la sección transversal de la SG-Zircona después de ser sometida al tratamiento de 700°C / 2 min. Gran parte de la fase α' ha revertido a la fase γ , pero se observa algo de señal magnética en algunas zonas, en un espesor de unas 15-20 μm que, por su disposición, podría haber nucleado en las intersecciones de las maclas inducidas por deformación y/o sobre ellas. Después del tratamiento de 700°C / 1 hora, la SG-Zircona no presenta nada de señal

magnética en las zonas estudiadas, luego se puede decir que, a esta temperatura y durante este tiempo, la fase α' revierte totalmente a fase γ , Fig. 3.80.

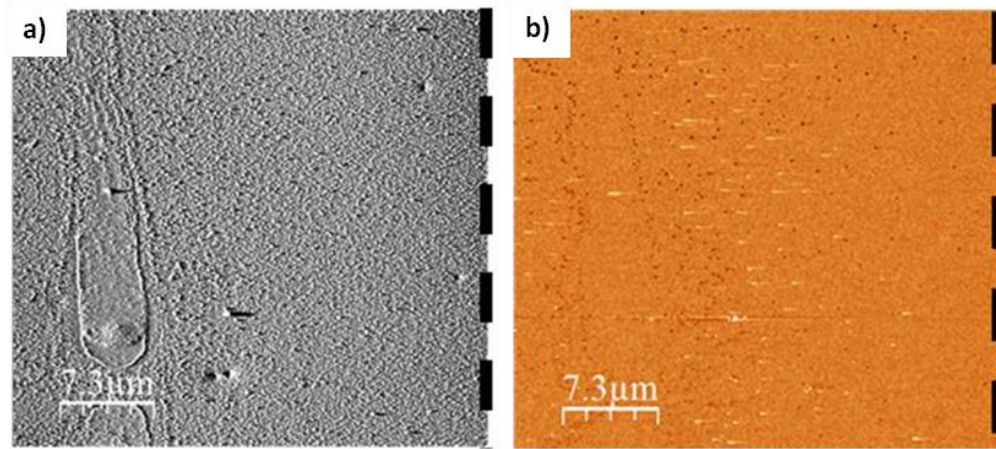


Fig. 3.80 Imágenes (a) AFM y (b) MFM de la sección transversal de la muestra SG-Zircona con 700°C / 1 h. El borde queda a la derecha de la imagen.

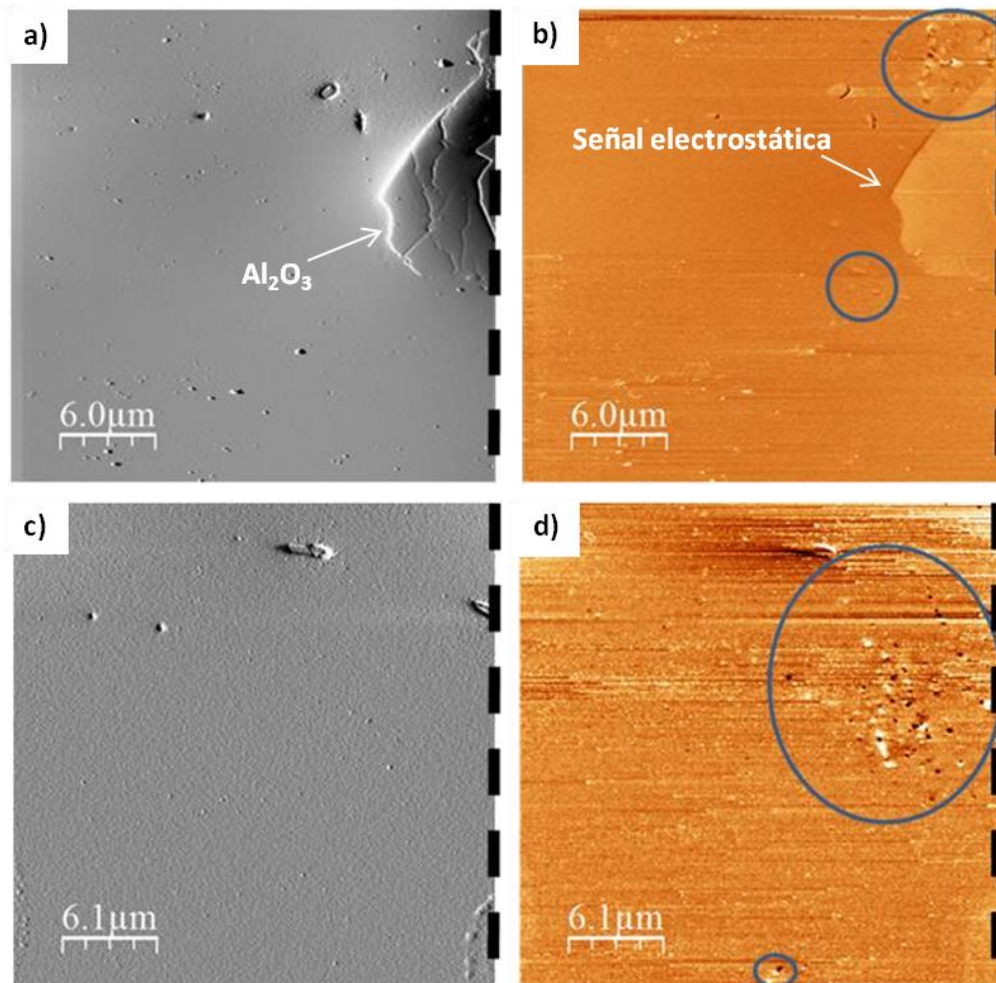


Fig. 3.81 Imágenes (a, c) AFM y (b, d) MFM de dos zonas de la sección transversal de la SG-Alúmina con 700°C/2min. Los círculos encierran las zonas con señal magnética. El borde queda a la derecha de la imagen (líneas negras discontinuas).

El caso de las muestras procesadas con alúmina es similar. En la Fig. 3.81 se observan imágenes AFM y MFM de dos zonas estudiadas de las muestras tratadas a 700°C / 2 min, que presentan algo de señal magnética en regiones cercanas a la superficie (~ 15 µm de profundidad), rodeadas con círculos azules. Además se aprecia señal electrostática como consecuencia de las partículas de alúmina que quedaron incrustadas durante el proceso de granallado. Después del tratamiento térmico de 700°C / 1 hora las muestras SG-Alúmina únicamente presentan algunas zonas aisladas con algo de señal magnética, Fig. 3.82. Casi toda la fase α' ha revertido a fase γ , concordando con un estudio previo del grupo de investigación [6], en el que a través del ciclo de histéresis de un acero 316L granallado con partículas de alúmina, se encontró una importante disminución en la contribución ferromagnética.

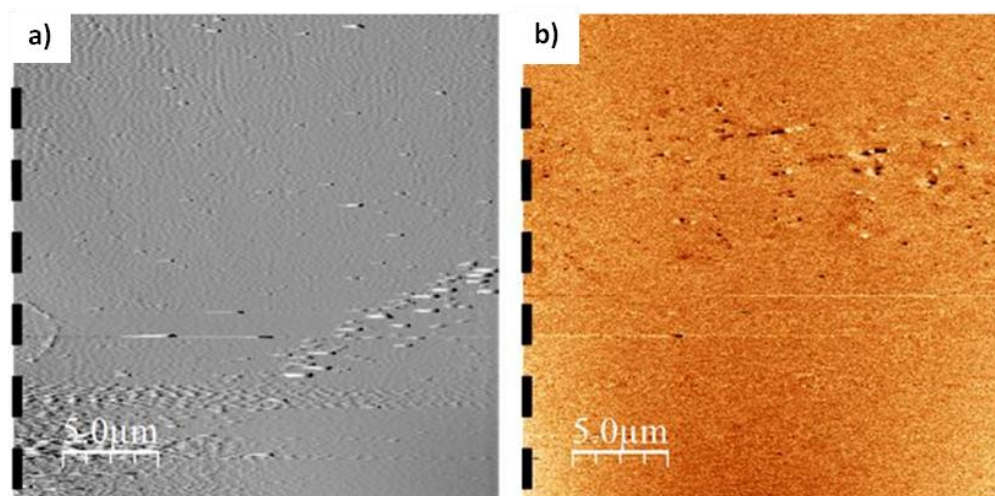


Fig. 3.82. Imágenes (a) AFM y (b) MFM de la sección transversal de la SG-Alúmina con 700°C / 1h. El borde queda a la izquierda de la imagen (líneas negras discontinuas).

3.2.3 Materiales procesados con agua a alta presión

La Fig. 3.83a muestra el resultado de la respuesta magnética (M) del 316 LVM procesado con agua cuando se le aplica un campo magnético externo (H). Si se compara con la de una muestra granallada, que se analizó en estudios previos [5-6], se observa la ausencia de ciclo de histéresis en la muestra procesada con agua, lo que indica un comportamiento paramagnético, confirmando que es un acero 100% austenítico libre de deformación, indicando, a su vez, la buena preparación de la muestra, sección 2.3.8, para realizar el ensayo [6], por lo que no fue necesario su estudio mediante MFM.

3.2.4 Materiales procesados con “laser peening”

En la Fig. 3.83b se presenta el resultado de la respuesta magnética del 316 LVM tratado con láser. La ausencia de ciclo de histéresis magnético indica un comportamiento paramagnético correspondiente a un acero 100% austenítico, por lo que tampoco fue necesario realizar el estudio mediante MFM.

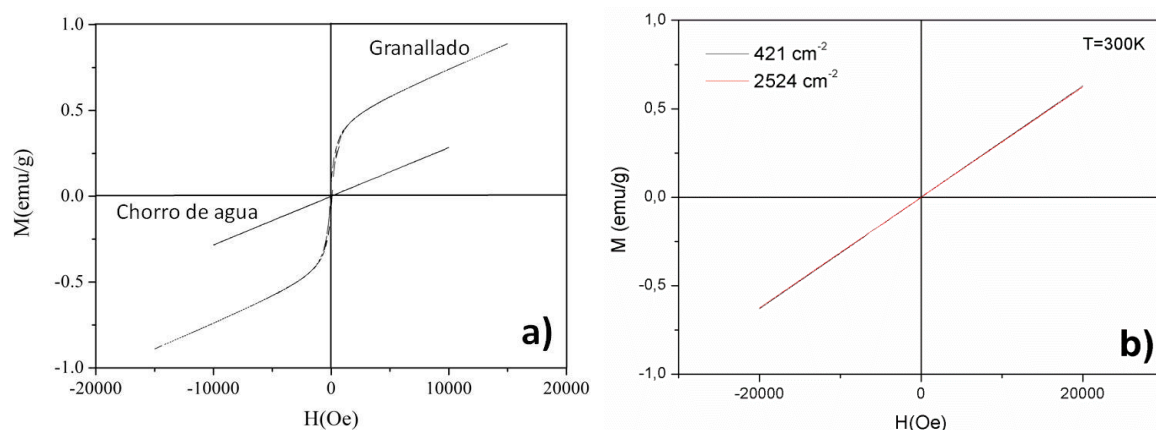


Fig. 3.83 Ciclo de histéresis magnético correspondiente a las muestras procesadas con (a) agua a alta presión y partículas de granallado [5] (b) “laser peening” con dos densidades de pulsos del láser.

3.3 PODER TERMOELÉCTRICO

En esta sección se recogen los resultados de las medidas de poder termoeléctrico (PTE) realizadas mediante los métodos de punta caliente y magnético.

3.3.1 Materiales granallados sin y con tratamientos térmicos

3.3.1.1 ACERO 316 LVM

Las medidas de poder termoeléctrico obtenidas para las muestras pulidas y granalladas se presentan en la Fig. 3.84a. Se observa que cuando el material se procesa con partículas de zircona y alúmina, el poder termoeléctrico, S , disminuye en 1,4 y 3,6 $\mu\text{V/K}$, respectivamente, respecto al material sin procesar (pulido). Después de los tratamientos térmicos el PTE de la muestra pulida permanece prácticamente invariable. Sin embargo, la señal de las muestras granalladas aumenta ligeramente tanto después del tratamiento de $700^\circ\text{C} / 2 \text{ min}$ como de $700^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$, para ambos procesados.

Los resultados de las medidas de densidad de flujo magnético, B , se presentan en la Fig. 3.84b, donde se observa que el valor de B de la muestra pulida no varía significativamente ni con los procesos de granallado ni con los tratamientos térmicos. En las muestras granalladas, después del tratamiento de $700^\circ\text{C} / 2 \text{ min}$, B presenta un valor $\sim 7 \text{ nT}$ mayor que en la pulida. Tras $700^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ se produce una disminución de la señal que alcanza la de la muestra pulida en ambos casos.

3.3.1.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

La Fig. 3.84c presenta el PTE de las muestras de la aleación de titanio, pulidas y granalladas, y su evolución con los tratamientos térmicos. Se observa que cuando el Ti6Al4V se procesa con partículas de zircona, la disminución de S , respecto al material pulido, es de 0,5 $\mu\text{V/K}$, mientras que para el material granallado con alúmina es de 1,4 $\mu\text{V/K}$. Por otro lado, tanto en las muestras

granalladas como en la pulida se produce un aumento gradual del valor del PTE después de los tratamientos térmicos. En el caso de la granallada con zircona S aumenta hasta alcanzar, después de $710^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$, el valor de la pulida, mientras que la granallada con alúmina experimenta un aumento mayor, pero no llega a alcanzar el valor de la pulida.

En la Fig. 3.84d se observa que, al procesar el Ti6Al4V con partículas de zircona y alúmina, B aumenta respecto al valor obtenido para el material pulido en 5 y 9 nT respectivamente. Después de los tratamientos térmicos todas las muestras experimentan una disminución gradual de B y las granalladas alcanzan el valor de la pulida después de $710^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$.

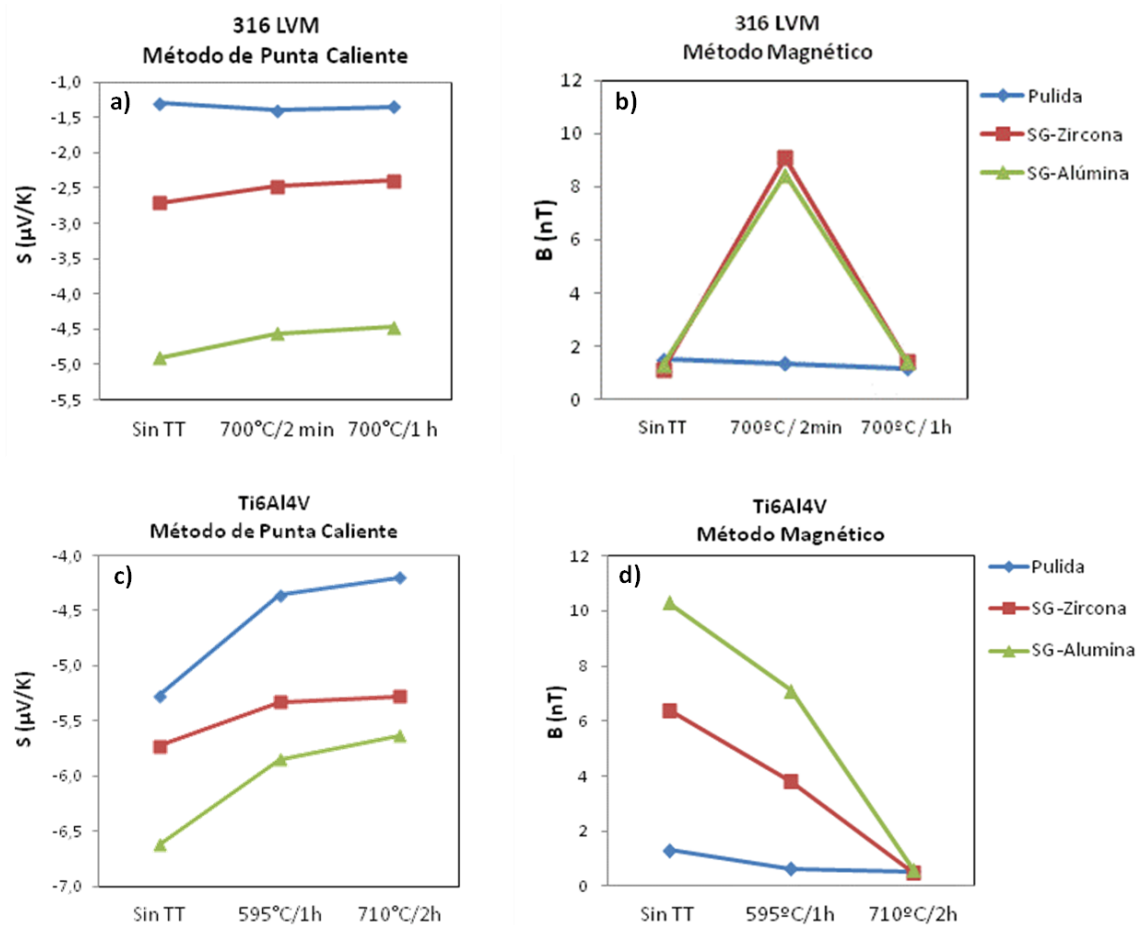


Fig. 3.84 (a, c) Evolución del poder termoeléctrico (S) y (b, d) de la densidad de flujo magnético (B) con el proceso de granallado y los tratamientos térmicos en el 316 LVM y el Ti6Al4V

3.3.2 Materiales procesados con agua a alta presión

3.3.2.1 ACERO 316 LVM

La gráfica de la Fig. 3.85a presenta los resultados de PTE obtenidos para los materiales pulido y procesados con las dos velocidades de avance del chorro de agua. Las medidas experimentales

indican una disminución de S de 1,7 y 2,0 $\mu\text{V/K}$ cuando se aplica la velocidad más rápida (0,25 m/min) y la más lenta (0,15 m/min), respectivamente, respecto a la muestra pulida.

Así mismo, el procesado con agua produce un aumento de B de unas 7 nT, Fig. 3.85b, obteniéndose valores muy similares, independientemente de la velocidad de avance empleada.

3.3.2.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Las medidas experimentales muestran una disminución del valor de PTE del Ti6Al4V procesado con agua respecto al de la aleación pulida. Esta disminución es de 0,8 y 1,0 $\mu\text{V/K}$ cuando se emplean las presiones de 240 MPa y 360 MPa, respectivamente, Fig. 3.85c.

Por su parte, la densidad de flujo magnético aumenta con el procesado de agua a alta presión, 1,5 nT en las muestras procesadas con la presión menor (240 MPa) y 5 nT con la mayor (360 MPa), Fig. 3.85d.

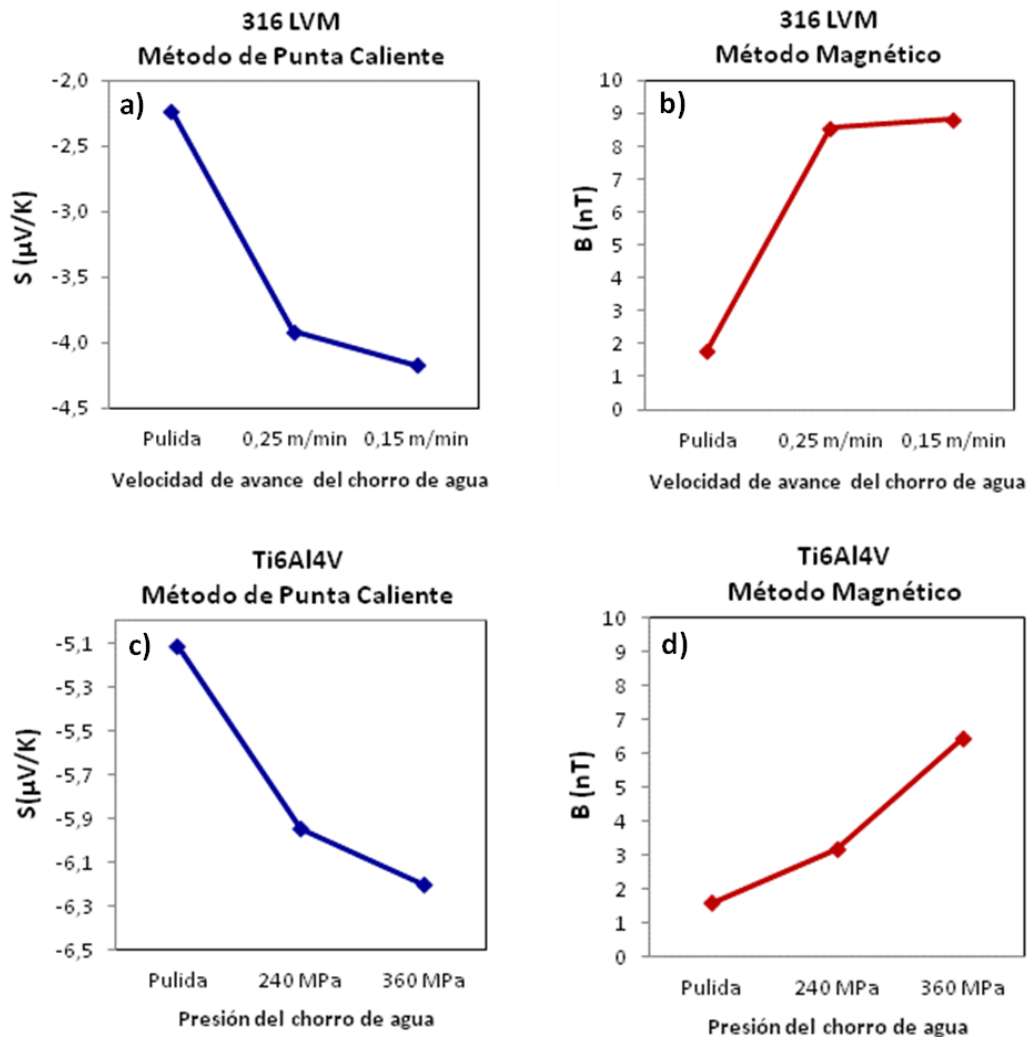


Fig. 3.85 (a, c) Evolución del poder termoeléctrico (S) y (b, d) de la densidad de flujo magnético (B) con el procesado con agua a alta presión en el 316 LVM y el Ti6Al4V.

3.3.3 Materiales procesados con “laser peening”

3.3.3.1 ACERO 316 LVM

El valor de PTE del acero procesado con “laser peening”, Fig. 3.86a, experimenta una disminución respecto del valor de la muestra pulida de 1,3 y 1,8 $\mu\text{V/K}$ cuando se procesa con 421 y 2524 pulsos cm^{-2} , respectivamente.

La densidad de flujo magnético, Fig. 3.86b, presenta un ligero aumento de 0,5 nT, respecto de la pulida, cuando se trata con la menor densidad de pulsos y un aumento más acusado (4,5 nT) cuando se procesa con la mayor densidad de pulsos.

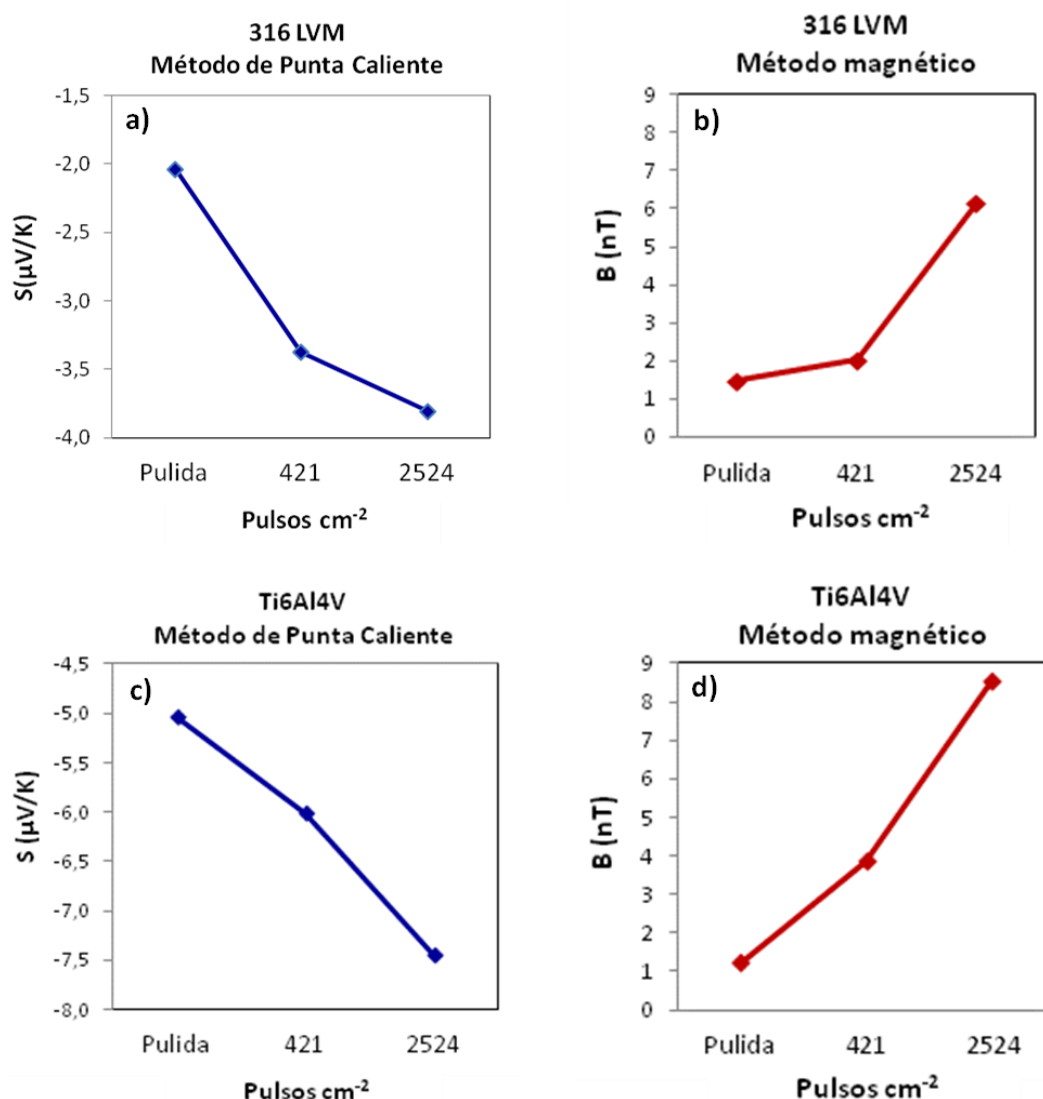


Fig. 3.86 (a, c) Evolución del poder termoeléctrico (ΔS) y (b, d) de la densidad de flujo magnético (B) con el proceso de “laser peening” en el acero 316 LVM y el Ti6Al4V.

3.3.3.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Cuando se procesa la aleación de titanio con “laser peening”, Fig. 3.86c, se observa que el valor del PTE experimenta una disminución de 1 y 2,5 $\mu\text{V/K}$, respecto al de la pulida, cuando se aplican 421 y 2524 pulsos/ cm^2 , respectivamente.

La densidad de flujo magnético en este caso aumenta en 2,7 y 7,4 nT después del procesado con “laser peening” aplicando 421 y 2524 pulsos/ cm^2 , respectivamente, Fig. 3.86d.

Cabe señalar que, en todos los casos, las medidas obtenidas presentan gran reproducibilidad, con desviación estándar entre $\pm 0,05$ y $\pm 0,1$ $\mu\text{V/K}$, para S , y entre $\pm 0,05$ y $\pm 0,2$ nT, para B . Al exhibir desviaciones tan pequeñas, las barras de error no se han simbolizado en las gráficas, ya que no se distinguirían.

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.4.1 Microdureza de los materiales de partida

Para obtener información de la resistencia mecánica de los materiales de partida, se realizaron medidas de microdureza Vickers en función de la carga aplicada, Fig. 3.87. Se observa mayor dureza en el acero que en la aleación de titanio, una dependencia exponencial con la carga y mayor dispersión de las medidas para las cargas menores.

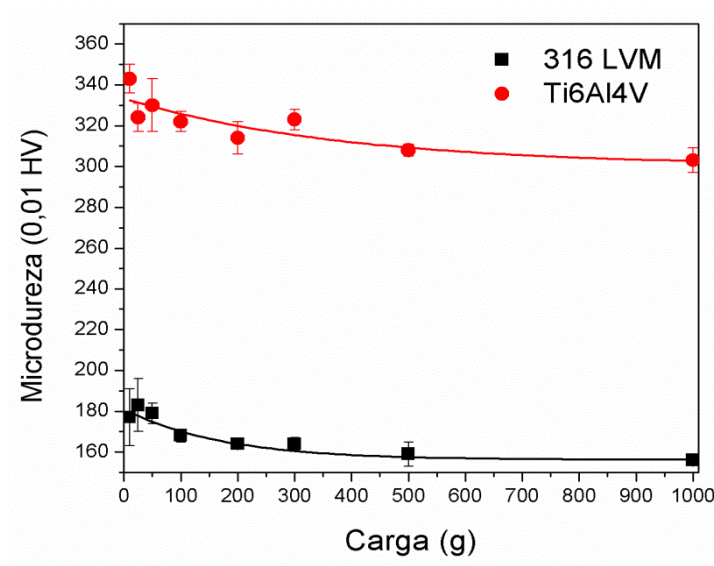


Fig. 3.87 Microdureza Vickers en función de la carga aplicada en el 316 LVM y el Ti6Al4V.

3.4.2 Microdureza del 316 LVM procesado

Para determinar el endurecimiento por deformación de las muestras modificadas superficialmente, se realizaron medidas de dureza en las secciones transversales obteniéndose un perfil de durezas en profundidad.

Los resultados de la evolución de la dureza con la profundidad en las muestras de acero granalladas están representados en la Fig. 3.88. Por debajo de las 10 μm , que es la distancia a la superficie mínima a la que se ha podido empezar a medir, y para la misma profundidad, la dureza es mayor en la SG-Alúmina que en la SG-Zircona y, en ambos casos, la dureza disminuye progresivamente con la profundidad hasta alcanzar el valor del material de partida a $\sim 100\ \mu\text{m}$ y $\sim 200\ \mu\text{m}$ en SG-Zircona y SG-Alúmina, respectivamente. El valor de microdureza máximo en el rango medido, para los materiales procesados con ambos tipos de partículas se encuentra a la profundidad de 10 μm , y es de $\sim 360\ \text{HV}$. Esto implica un incremento de aproximadamente un 100% respecto al valor del material de partida (180 HV).

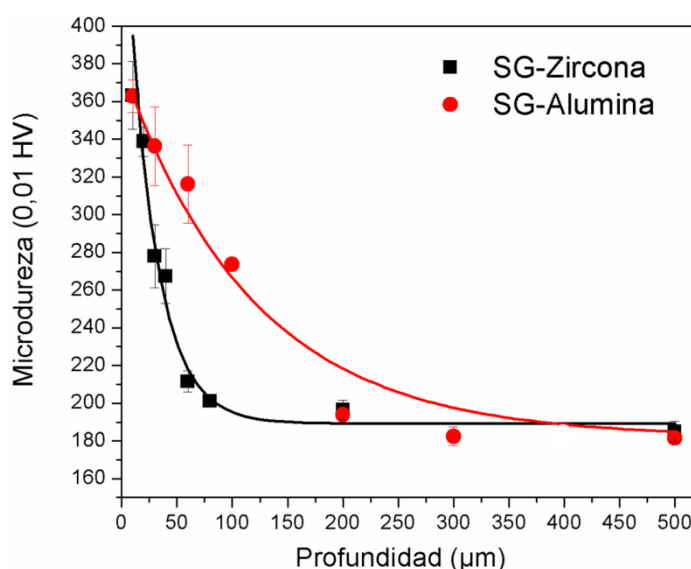


Fig. 3.88 Perfil de microdureza Vickers del 316 LVM (SG-Zircona y SG-Alúmina) con la profundidad.

Para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos después de los tratamientos térmicos, en los diagramas de barras de la Fig. 3.89 se comparan los valores de microdureza de las muestras de acero granalladas, antes y después de los tratamientos, a las profundidades de 10, 30, 100 y 200 μm .

En el caso de las muestras granalladas con partículas de alúmina, Fig. 3.89a, a las profundidades de 10 y 30 μm se produce una disminución de la dureza después de 2 minutos de tratamiento térmico que antes del mismo, y vuelve a aumentar después de 1 hora, alcanzando los valores de la muestra sin tratamiento. A 100 μm de profundidad también se produce una disminución de la dureza después de 2 minutos y vuelve a aumentar después de 1 hora, pero sin alcanzar el valor de la muestra no tratada térmicamente. A una distancia de 200 μm de la superficie, que corresponde a la

zona no afectada por el granallado, los valores de microdureza no varían con los tratamientos térmicos.

Las muestras granalladas con partículas de zircona presentan una dureza menor, a 10 μm de profundidad, después de 2 minutos de tratamiento, que se mantiene constante después de 1 hora, Fig. 3.89b. A partir de 30 μm de profundidad no se observan diferencias significativas en la microdureza antes y después de los tratamientos térmicos.

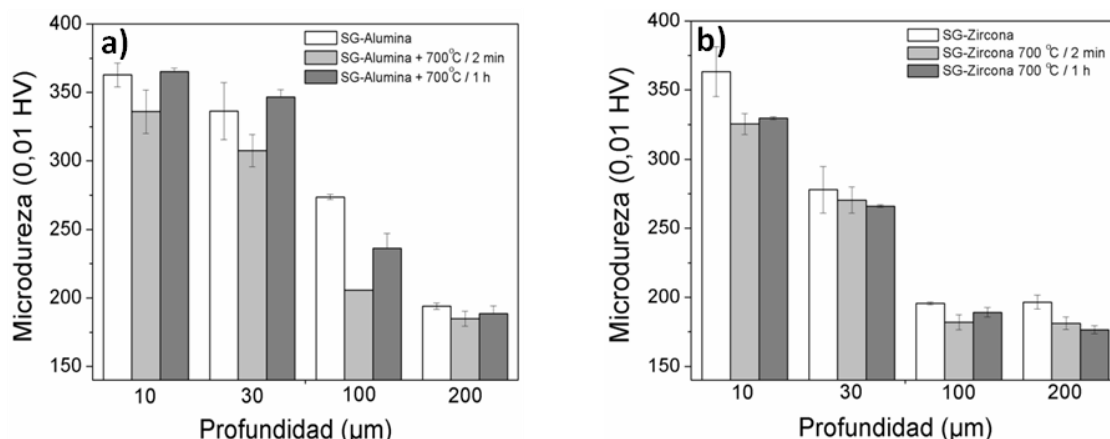


Fig. 3.89 Perfil de microdureza Vickers del 316 LVM granallado con (a) alúmina y (b) zirconia, sin y con tratamientos térmicos, en función de la profundidad.

Los resultados de las medidas de microdureza en las muestras procesadas con agua se representan en la Fig. 3.90, donde se observa que cuando se procesa a la velocidad de 0,15 m/min, Fig. 3.90a, el gradiente de microdureza comienza a una distancia de 100 μm y aumenta con la proximidad a la superficie desde 180 HV hasta 250 HV, aproximadamente. Esto supone un incremento del 40% en las regiones más cercanas a la superficie (10 μm de profundidad). En el caso de la velocidad de 0,25 m/min, Fig. 3.90b, en las 10 - 20 primeras micras se obtienen valores de microdureza en torno a 190 HV, lo que significa un aumento de tan solo el 6%. Por debajo de las 20 μm la microdureza está en torno a 180 HV.

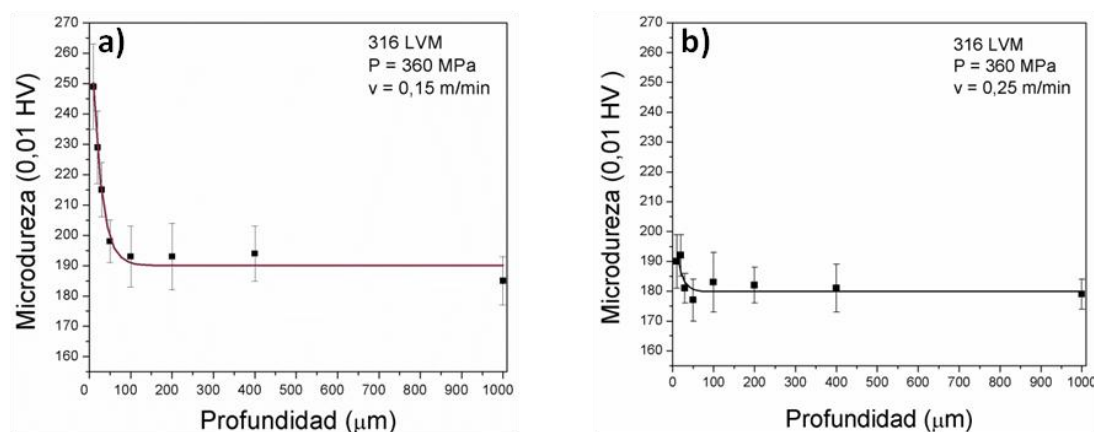


Fig. 3.90 Perfil de microdureza Vickers del 316 LVM procesado con agua a (a) $v = 0,15$ m/min y (b) $v = 0,25$ m/min, en función de la profundidad.

Los resultados de las medidas de microdureza en las muestras de acero procesadas con “laser peening” se presentan en la Fig. 3.91, donde se observa una alta dispersión. Con las dos densidades de pulsos del láser aplicadas los valores de microdureza parecen ser ligeramente inferiores en las regiones cercanas a las superficies (10-70 μm) que a 1 mm de profundidad.

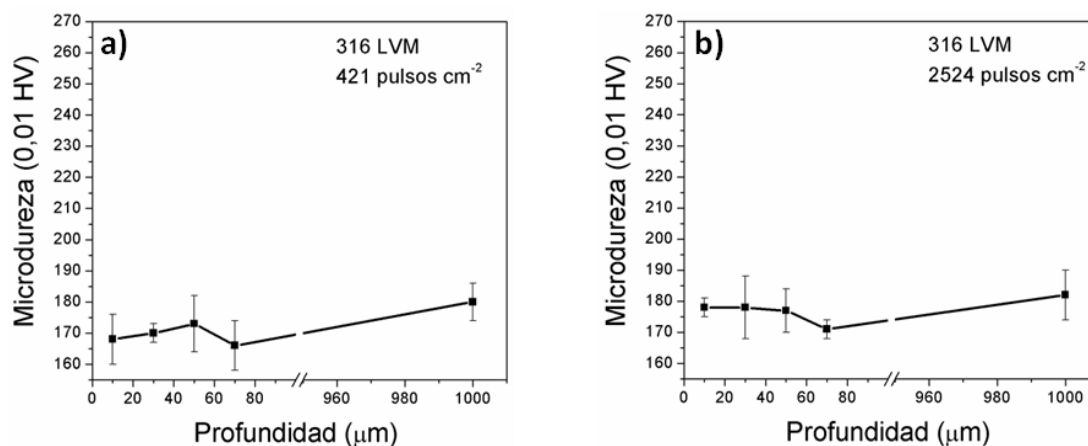


Fig. 3.91 Perfil de microdureza Vickers del 316 LVM procesado con “laser peening” con (a) 421 pulsos cm^{-2} (b) 2524 pulsos cm^{-2} , en función de la profundidad.

3.4.3 Microdureza del Ti6Al4V procesado

Los resultados de microdureza Vickers de las muestras granalladas se representan en la Fig. 3.92, donde se aprecia un ligero endurecimiento del 4% en la SG-Zircona (365 HV) y un 20% en la SG-Alúmina (425 HV) a 10 μm de la superficie respecto del valor obtenido a 1 mm de profundidad (350 HV), que corresponde a una zona no afectada por el granallado. Por debajo de las 10 μm , para la misma profundidad, la dureza es mayor para la SG-Alúmina que para la SG-Zircona, y disminuye con la profundidad hasta alcanzar el valor del material base a 20-30 y $\sim 100 \mu\text{m}$, respectivamente.

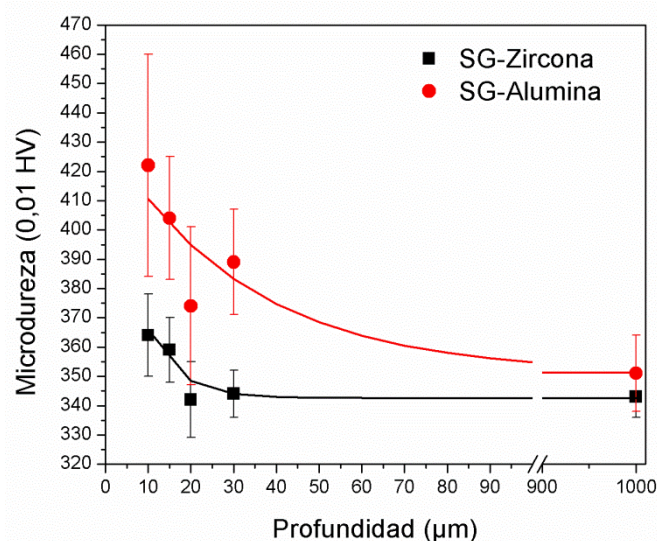


Fig. 3.92 Perfil de microdureza Vickers del Ti6Al4V (SG-Zircona y SG-Alúmina) con la profundidad.

Las medidas de microdureza realizadas después de los tratamientos térmicos (595°C / 1h y 710°C / 2h) presentan mucha dispersión, Fig. 3.93, por lo que no puede afirmarse que se haya producido un endurecimiento o un ablandamiento en las proximidades de las superficies. A 1 mm de distancia de la superficie, parece que disminuye la dureza después de los tratamientos térmicos, pero dado el solapamiento de las barras de error, este hecho tampoco se puede afirmar.

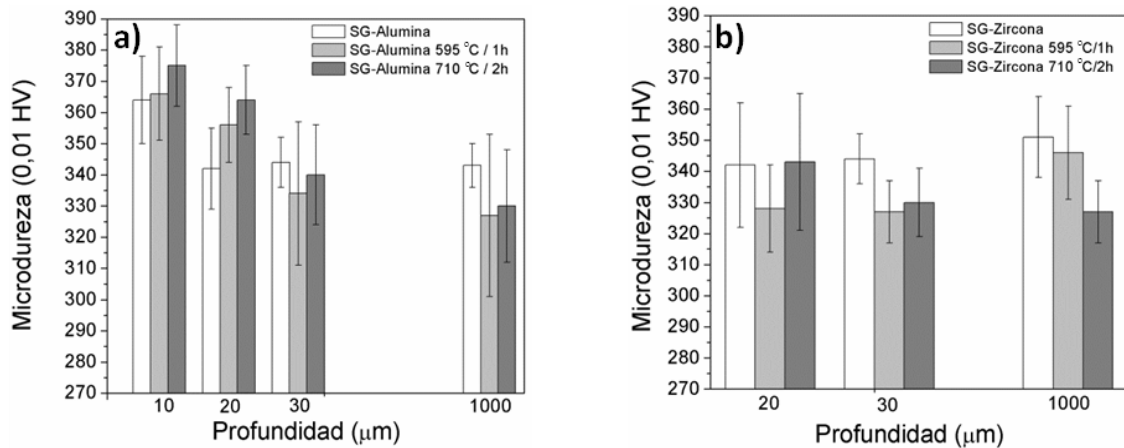


Fig. 3.93 Perfil de microdureza Vickers del Ti6Al4V granallado con (a) alúmina y (b) zirconia, sin y con tratamientos térmicos, en función de la profundidad.

En la Fig. 3.94 se recogen los resultados de las muestras de Ti6Al4V procesadas con agua. Teniendo en cuenta la dispersión de las medidas, los perfiles muestran una tendencia en la que parece que en las proximidades de las superficies el material ha experimentado un ligero endurecimiento.

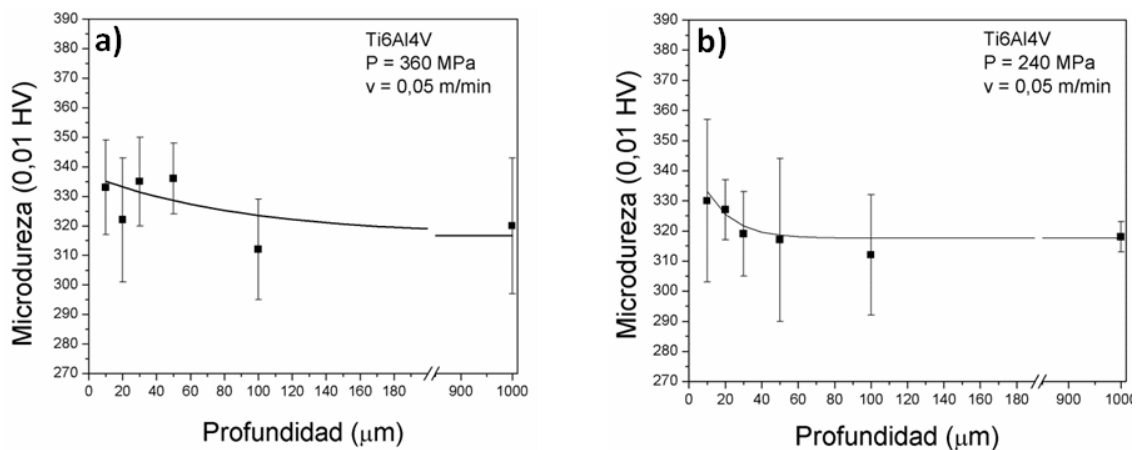


Fig. 3.94 Perfil de microdureza Vickers del Ti6Al4V procesado con agua a (a) 240 MPa y (b) 360 MPa, en función de la profundidad.

Los resultados de las medidas de microdureza en el Ti6Al4V procesado con “laser peening” presentan también una gran dispersión, Fig. 3.95. En primer lugar, en ningún caso se observa un cambio significativo en las proximidades de la superficie (10 μm de profundidad) respecto a la base del material (1 mm de profundidad), obteniéndose en torno a 310 - 320 HV. Por otro lado, cuando

se procesa con la menor densidad de pulsos, Fig. 3.95a, se observa un ablandamiento a 30 μm de profundidad, seguido de un endurecimiento a 50 y a 70 μm . Sin embargo, cuando se trata con la mayor densidad de pulsos, Fig. 3.95b, aumenta el valor de la dureza a una profundidad de 30 μm y se mantiene prácticamente constante en las siguientes 50 y 70 μm .

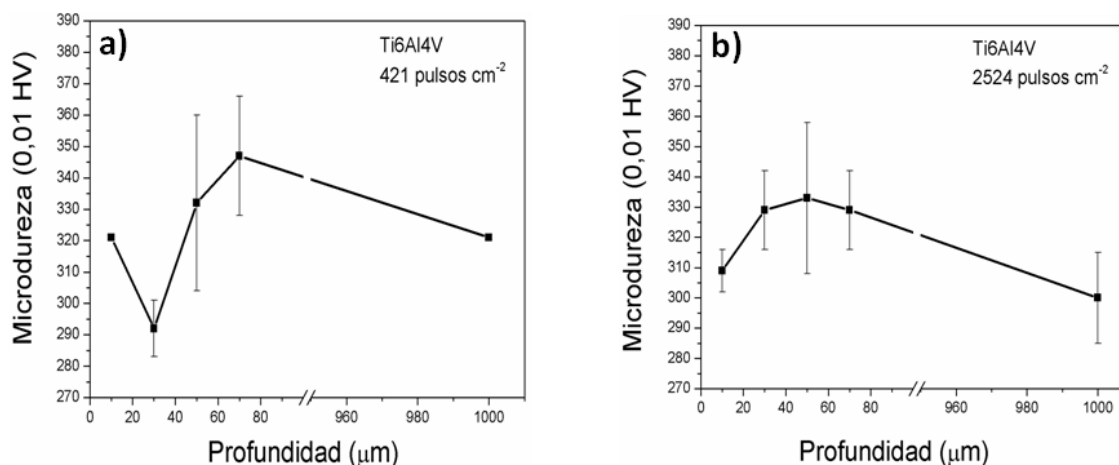


Fig. 3.95 Perfil de microdureza Vickers del Ti6Al4V procesado con “laser peening” con (a) 421 pulsos cm^{-2} (b) 2524 pulsos cm^{-2} , en función de la profundidad.

3.4.4 Determinación del límite elástico de los materiales de partida

Como se explicó en el capítulo anterior, los ensayos de fatiga rotativa y uniaxial se realizaron en probetas procedentes de barras cilíndricas y chapas planas, respectivamente. Para determinar el límite elástico, necesario para establecer la carga inicial a aplicar en dichos ensayos, se realizaron previamente ensayos de compresión en los materiales de partida, Fig. 3.96.

En la Tabla 3.27 se presentan los valores del límite elástico ($\sigma_{0,2}$), tanto de los materiales procedentes de barra como de chapa. Se observa que $\sigma_{0,2}$ es mayor para los materiales procedentes de chapa en ambas aleaciones, lo que se puede deber a que en el proceso de obtención de chapa podría introducirse una mayor densidad de dislocaciones. Este efecto es más acusado en el acero ya que es un material más dúctil, lo que se manifiesta en los valores del coeficiente de endurecimiento ($n_{(0,02-0,1)}$), calculados también a partir de las curvas tensión-deformación de los ensayos de compresión, Tabla 3.27.

Tabla 3.27 Límite elástico ($\sigma_{0,2}$) y coeficiente de endurecimiento ($n_{(0,02-0,1)}$) del 316 LVM y Ti6Al4V.

Material	Probetas cilíndricas		Probetas planas	
	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$n_{(0,02-0,1)}$	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$n_{(0,02-0,1)}$
316 LVM	430	0,29	770	0,05
Ti6Al4V	920	0,07	980	0,12

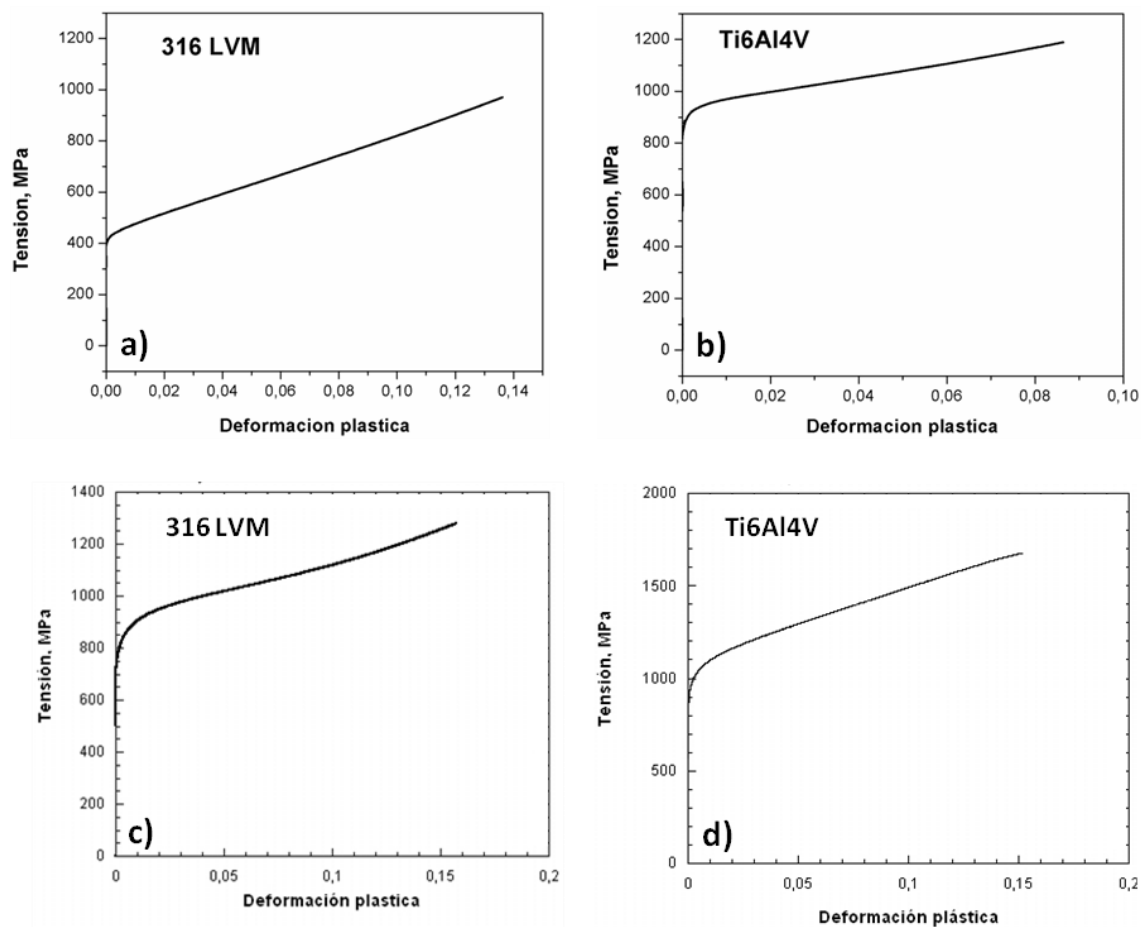


Fig. 3.96 Curvas tensión – deformación plástica obtenidas de los ensayos de compresión en las probetas (a) 316 LVM y (b) Ti6Al4V procedentes de las barras cilíndricas y (c) 316 LVM y (d) Ti6Al4V procedentes de las chapas planas.

3.4.5 Ensayo de fatiga rotativa en los materiales granallados

En la Fig. 3.97 se muestran las probetas de fatiga del 316 LVM antes y después del granallado. Se observa que la zona granallada adquiere un aspecto diferente en función de las partículas empleadas, tal y como sucedía en los discos. Las probetas de Ti6Al4V no se muestran por presentar un aspecto similar.

Del ensayo de fatiga se obtuvieron las curvas de Wöhler, Fig. 3.98. En la Tabla 3.28 se resumen los valores de resistencia a la fatiga extraídos de dichas curvas. En el caso del acero 316 LVM no granallado, que se ha incluido con fines comparativos, Fig. 3.98a, se observa que el valor estimado de resistencia a la fatiga (400 MPa) es algo menor que el límite elástico ($\sigma_{0,2} = 430$ MPa). El granallado con partículas de zircona provoca un aumento moderado del 5% en la resistencia a la fatiga respecto de la no granallada, sin embargo, las partículas de alúmina la disminuye aproximadamente un 7,5%.

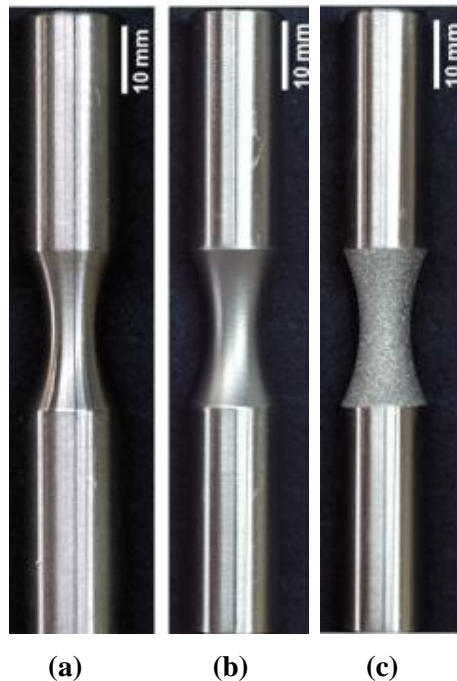


Fig. 3.97 Probetas de fatiga rotativa del 316 LVM (a) material de partida, (b) granallada con zircona, (c) granallada con alúmina.

El efecto del granallado en la resistencia a la fatiga del Ti6Al4V es más notable. Como se muestra en la Fig. 3.98b, la resistencia a la fatiga de las muestras no granalladas (650 MPa), representa aproximadamente el 70% de su límite elástico ($\sigma_{0.2} = 920$ MPa). El granallado con partículas de zircona incrementa la resistencia alrededor de un 10% respecto de la no granallada, mientras que con partículas de alúmina la disminuye un 25%.

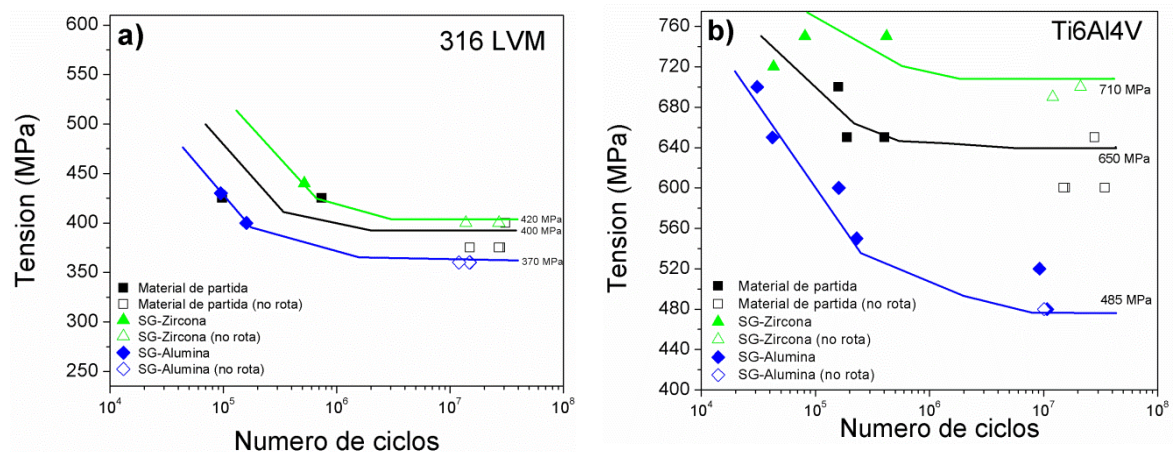


Fig. 3.98 Curvas de Wöhler de los materiales de partida y granallados (a) 316 LVM, (b) Ti6Al4V

Tabla 3.28 Límite de fatiga de los materiales de partida y granallados

LÍMITE DE FATIGA (MPa)	Material de partida	SG-Zircona	SG -Alúmina
316 LVM	400	420	370
Ti6Al4V	650	710	485

En la Fig. 3.99 se muestran ejemplos de las superficies de fractura del 316 LVM y Ti6Al4V granallados con partículas de alúmina, que corresponden a probetas rotas a tensiones superiores a la resistencia a la fatiga. La fractura se inicia en las zonas afectadas por el granallado, donde las tensiones son mayores, sin embargo, los sitios exactos de inicio de las grietas no están bien definidos, ya que estas superficies se dañan durante los ciclos de tracción y compresión, pero es probable que estén localizados en zonas con defectos tales como microgrietas, huecos y/o partículas incrustadas que actúan como concentrador de tensiones.

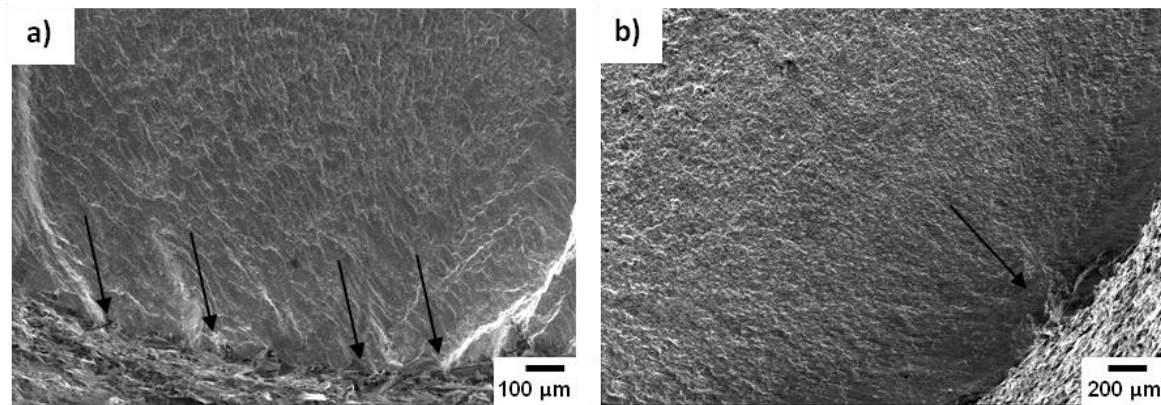


Fig. 3.99 Imágenes SEI de superficies de fractura por fatiga de (a) 316 LVM y (b) Ti6Al4V de probetas granalladas con alúmina después de ser sometidas a tensión de 430 MPa ($N = 95000$) y 600 MPa ($N = 160000$), respectivamente. Las flechas indican los sitios probables de inicio de grieta.

Por otro lado, la Fig. 3.100 muestra las curvas de Wöhler del acero granallado y tratado a 700°C durante 2 min y 1 h. A efectos comparativos se incluyen las curvas de las muestras granalladas sin tratamiento térmico. La Tabla 3.29 resume los valores de los límites de fatiga extraídos de las curvas de Wöhler, en la que también se incluye el valor del material de partida.

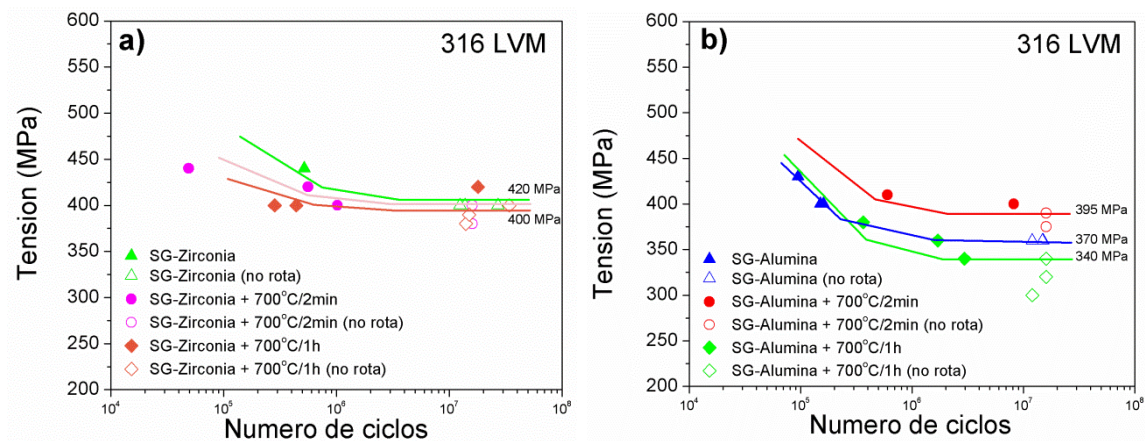


Fig. 3.100 Curvas de Wöhler del 316 LVM granallado (a) con zircona, (b) con alúmina, sin y con tratamientos térmicos.

En el caso de las muestras granalladas con zircona, el tratamiento de 700°C / 2 min, no influye en la resistencia a la fatiga, mientras que después de 1 h se observa una disminución moderada (~ 5%).

El tratamiento de 2 min en las muestras granalladas con partículas de alúmina causa un incremento en la resistencia a la fatiga ($\sim 8\%$), alcanzando los valores que corresponden a las muestras no granalladas (~ 400 MPa). El tratamiento térmico realizado durante 1 hora, sin embargo, disminuye la resistencia a la fatiga ($\sim 8\%$), con respecto a la no tratada térmicamente.

Tabla 3.29. Límite de fatiga del 316 LVM: material de partida y granallado sin y con tratamientos térmicos

	LÍMITE DE FATIGA (MPa)		
316 LVM	Sin TT	700°C / 2min	700°C / 1h
Material de partida	400	-	-
SG-Zirconia	420	420	400
SG-Alúmina	370	390-400	340

Así mismo, se realizó el ensayo de fatiga de las muestras de Ti6Al4V granalladas y tratadas a 500°C / 1 h. En la Tabla 3.30 se recogen los resultados de los límites de fatiga, donde se observa que el tratamiento térmico disminuye la resistencia con respecto a las no tratadas en un 35% y 38% en las muestras con zircona y alúmina, respectivamente. Respecto al material de partida, la disminución también es mayor en las muestras con alúmina que con zircona (54% frente a 30%).

Tabla 3.30 Límite de fatiga del Ti6Al4V: material de partida y granallados sin y con tratamientos térmicos.

	LÍMITE DE FATIGA (MPa)	
Ti6Al4V	Sin TT	500°C / 1h
Material de partida	650	-
SG-Zirconia	710	460
SG-Alúmina	485	300

Hay que mencionar también que de las tres muestras de la aleación de titanio granalladas con cada tipo de partículas y tratadas a 710°C / 2 h sólo se pudo ensayar una porque las otras dos presentaron una elevada excentricidad. La probeta granallada con zircona se ensayó a una carga de 660 MPa y se produjo su rotura después de 20000 ciclos. La granallada con alúmina se ensayó a 300 MPa y rompió después de 130000 ciclos, por lo que no se espera un mejor comportamiento a fatiga con este tratamiento térmico.

3.4.6 Ensayo de fatiga uniaxial en los materiales procesados con agua a alta presión

Debido a la ausencia de un eje rotativo en el equipo empleado para realizar los tratamientos con agua, no fue posible procesar probetas cilíndricas, por lo que se prepararon probetas de fatiga uniaxial a partir de las chapas planas. Por limitaciones de la técnica resultó muy complicado

procesar toda el área entre las cabezas de las probetas, por lo que se decidió tratar sólo los 10 mm centrales.

Con el fin de comparar los resultados del ensayo de fatiga de las probetas procesadas con agua con los del granallado, se procesaron también probetas de fatiga uniaxial con partículas de alúmina. En este caso se trató toda el área comprendida entre las cabezas.

La Fig. 3.101 ilustra las probetas de fatiga uniaxial de los dos materiales (316 LVM y Ti6Al4V) procesados.

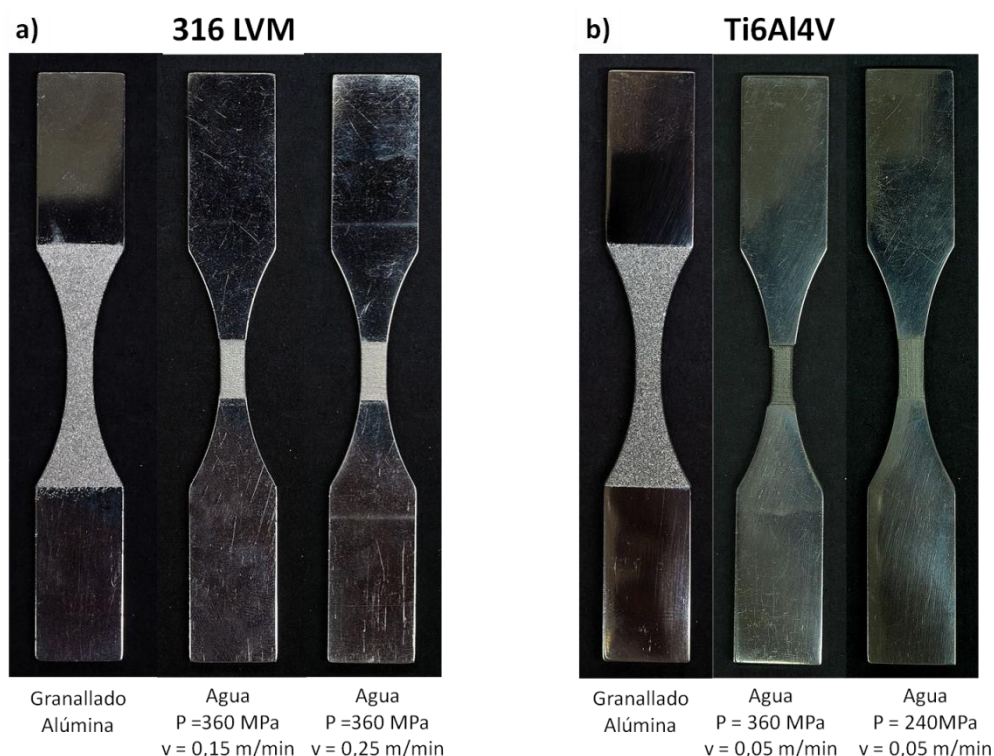


Fig. 3.101 Probetas de fatiga uniaxial de los materiales granallados con alúmina y procesados con agua (a) 316 LVM (b) Ti6Al4V.

La Fig. 3.102 presenta las curvas de Wöhler de todos los materiales. Para una mejor visualización, en los diagramas de barras de la Fig. 3.103 se comparan los resultados del límite de fatiga de las muestras procesadas con agua y con partículas de alúmina y se incluye también el valor de las muestras no procesadas.

El granallado con alúmina provoca una disminución del límite de fatiga y las muestras tratadas con agua presentan una disminución mayor que las granalladas. En el 316 LVM disminuye en la misma proporción independientemente de la velocidad de avance del chorro, mientras que en el Ti6Al4V la disminución es mayor cuando se aplica la presión más elevada (360 MPa).

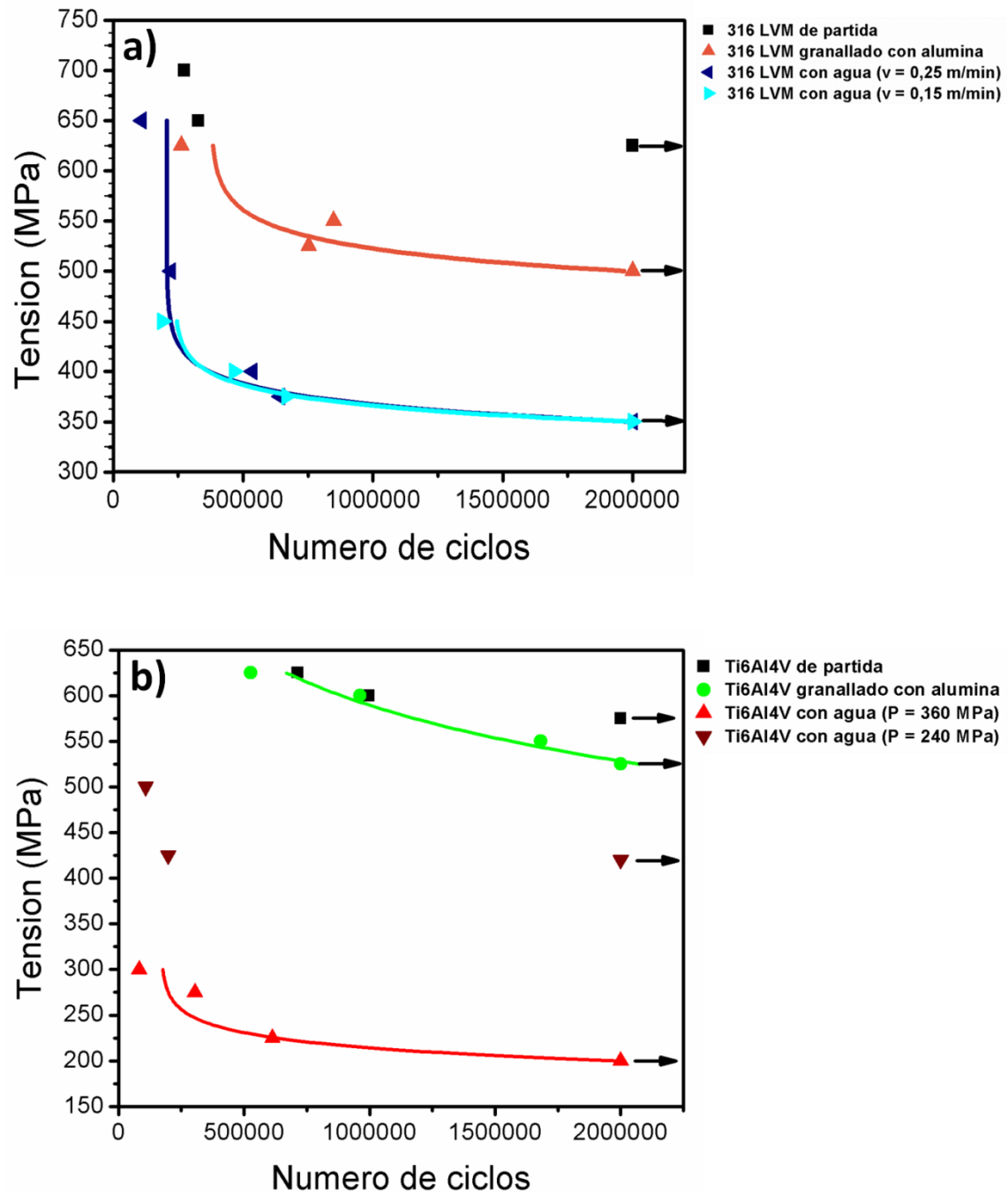


Fig. 3.102 Curvas de Wöhler de los materiales (a) 316 LVM y (b) Ti6Al4V, granallados con alúmina y procesados con agua.

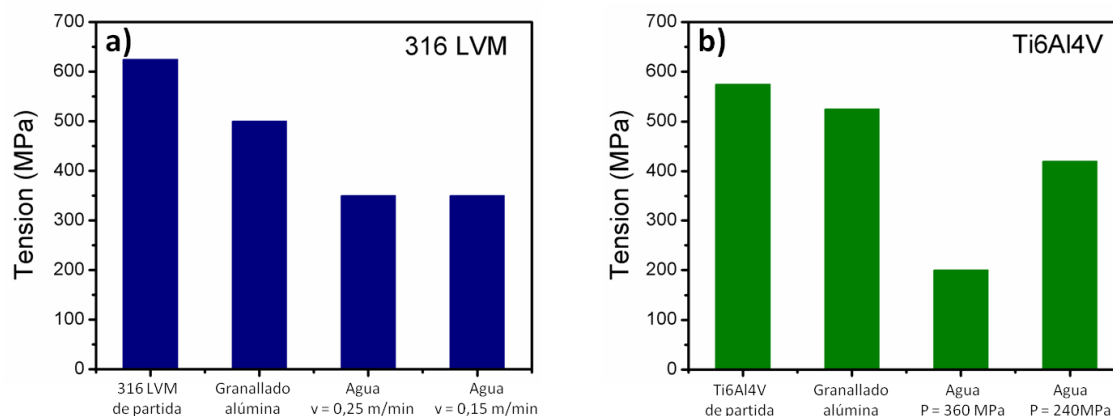


Fig. 3.103 Límites de fatiga del (a) 316 LVM y del (b) Ti6Al4V, sin procesar, granallados con alúmina y procesados con agua.

Se estudiaron las superficies de fractura para identificar los puntos de inicio de grieta. En la Fig. 3.104 se presenta una imagen macro por condición, representativa de las probetas de acero 316 LVM. Las superficies pertenecen a la zona de rotura que se produjo centrada o ligeramente desplazada hacia un lateral dentro del área tratada y, en general, corresponden a probetas que soportaron el mayor número de ciclos antes de romper. La flecha indica el punto de inicio de grieta que, en la mayoría de los casos, se encuentra en las esquinas, ya que es la zona de mayor concentración de tensiones, tanto por la geometría de las probetas como por el efecto del procesado que, en especial en el caso del chorro de agua, pasa dos veces por el mismo punto, primero cuando se procesa la cara y luego cuando se procesa el canto. En el caso de la muestra no procesada (referencia), Fig. 104a, el punto de inicio de grieta se encuentra en una zona más centrada.

Las superficies de fractura del Ti6Al4V se presentan en la Fig. 3.105. Para estudiar los puntos de inicio de grieta, se siguió el mismo criterio que con las de acero, es decir, se escogió la probeta que rompió a mayor número de ciclos. La muestra no procesada presenta el inicio de grieta por una esquina, Fig. 3.105a, de la misma manera que la muestra granallada, Fig. 3.105b, y la procesada con agua con la condición más suave ($P = 240$ MPa), Fig. 3.105c. Las tres probetas presentaron la fractura un poco desplazada del centro pero, en el caso de las procesadas, siempre dentro de la zona tratada. Todas las muestras modificadas con agua con $P = 360$ MPa presentaron múltiples puntos de inicio de grieta y la fractura se produjo en la intersección entre la zona tratada y no tratada. La Fig. 3. 105d muestra la superficie de fractura de la que soportó mayor número de ciclos.

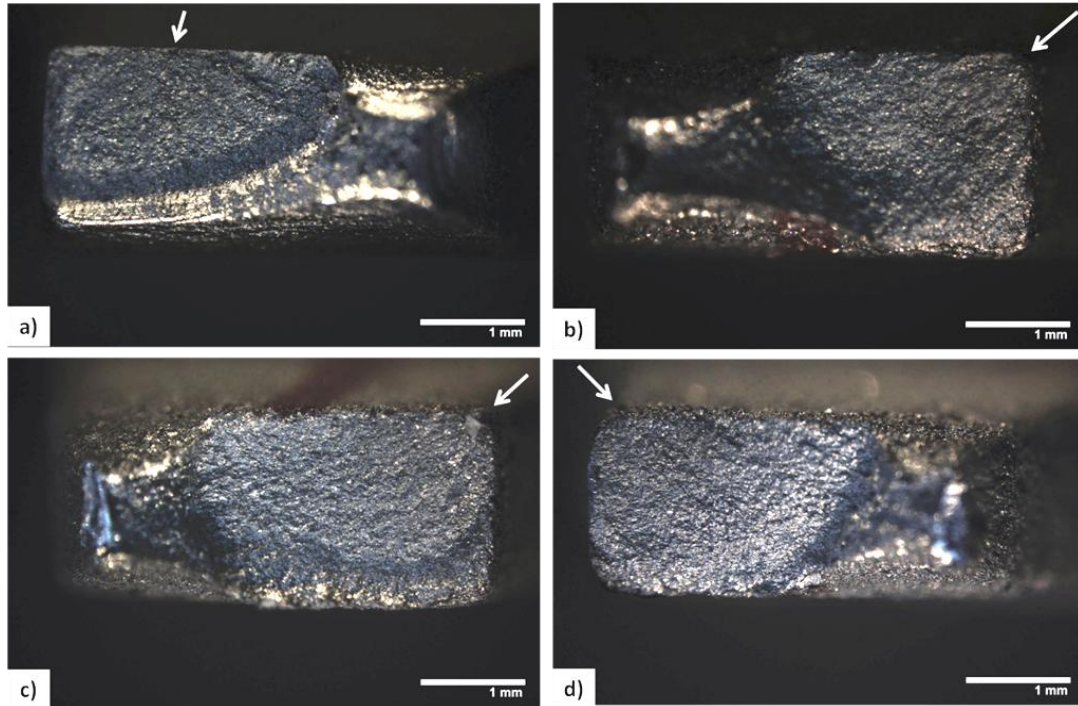


Fig. 3.104 Superficies de fractura por fatiga del 316 LVM (a) sin procesar ($\sigma = 650$ MPa; $N = 327170$) (b) granallada con Al_2O_3 ($\sigma = 550$ MPa; $N = 848443$), (c) procesada con agua a $v = 0,25$ mm/min ($\sigma = 375$ MPa; $N = 643898$), (d) procesada con agua a $v = 0,15$ mm/min ($\sigma = 400$ MPa; $N = 188842$).

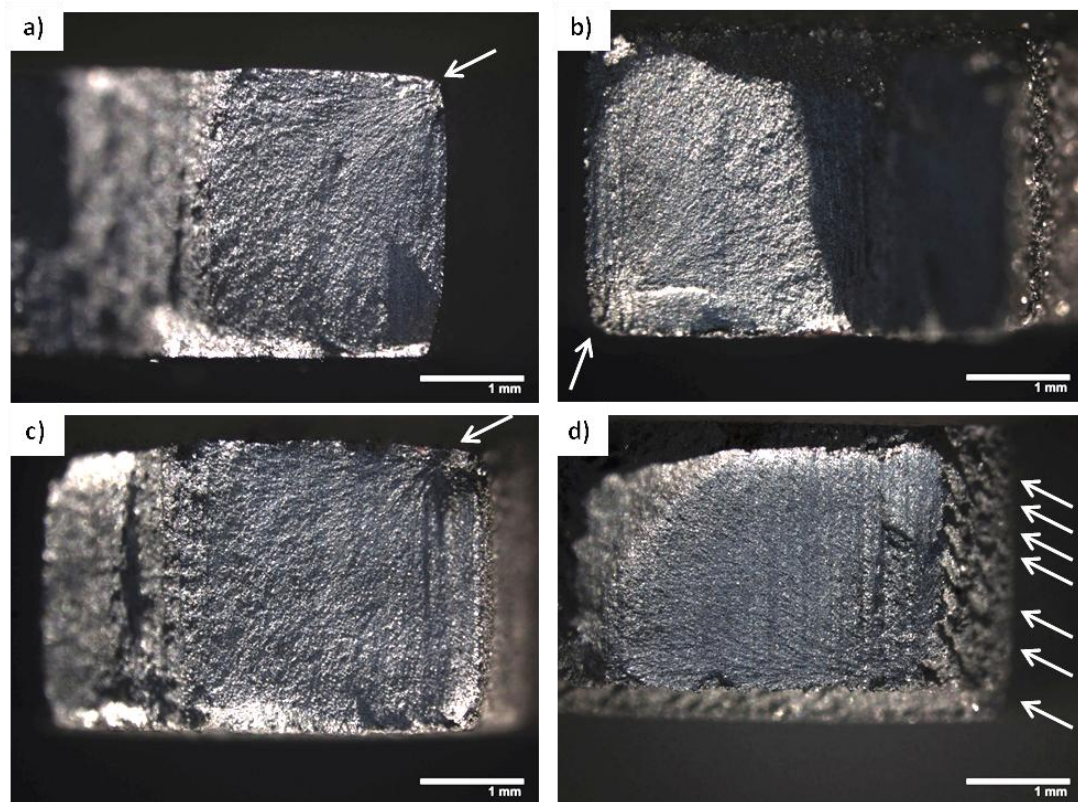


Fig. 3.105 Superficies de fractura por fatiga del Ti6Al4V (a) sin procesar ($\sigma = 600$ MPa; $N = 996386$) (b) granallada con Al_2O_3 ($\sigma = 575$ MPa; $N = 1963582$), (c) procesada con agua a $P = 240$ MPa ($\sigma = 425$ MPa; $N = 197540$), (d) procesada con agua a $P = 360$ MPa ($\sigma = 225$ MPa; $N = 612937$).

3.4.7 Ensayo de fatiga rotativa en los materiales procesados con “laser peening”

En este caso también se trataron sólo los 10 mm centrales de las probetas de fatiga cilíndricas.

Dada la limitación del número de probetas, en un primer ensayo se utilizó sólo una de cada aleación procesada con cada condición (421 y 2525 pulsos cm^{-2}). En el caso de las de acero, la procesada con 421 pulsos cm^{-2} fue sometida a una carga de 400 MPa y se produjo la fractura después de tan solo 88000 ciclos. La procesada con 2525 pulsos cm^{-2} se sometió a una carga de 350 MPa y la fractura se produjo después de 240000 ciclos. En la probeta de Ti6Al4V procesada con 421 pulsos cm^{-2} se aplicó una carga de 400 MPa y se fracturó después de 251000 ciclos, mientras que la procesada con 2525 pulsos cm^{-2} no se pudo ensayar por presentar excesiva excentricidad, pero no se espera una mejora sustancial en el comportamiento a fatiga respecto a la procesada con la menor densidad de pulsos.

En la Fig. 106a se muestra una probeta de acero 316 LVM procesada con “laser peening” después del ensayo de fatiga rotativa, en la que se aprecia la fractura en el centro de la zona procesada. La Fig. 106b muestra la superficie de fractura de esta probeta, en la que se observan múltiples puntos de inicio de grietas.

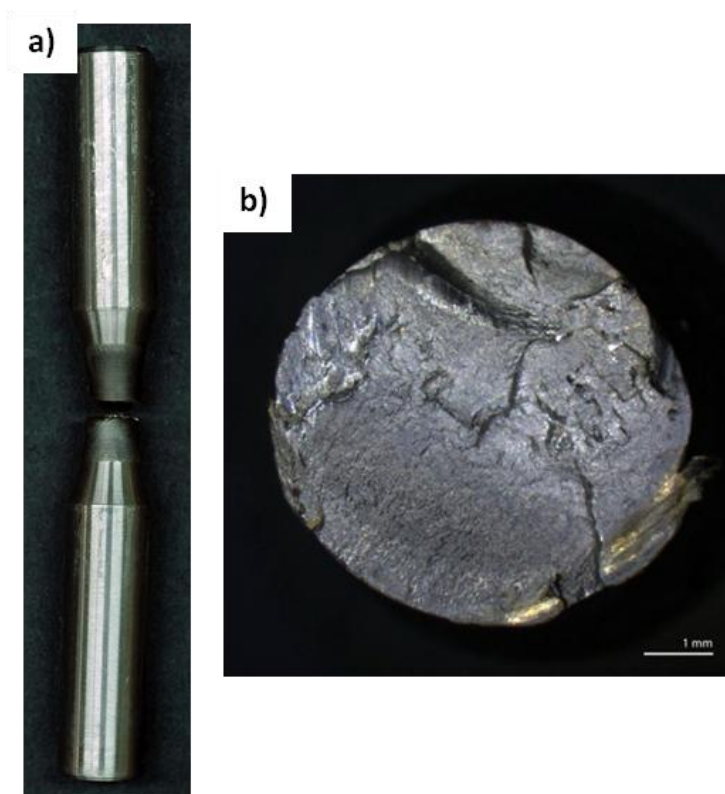


Fig. 3.106 (a) Probeta de fatiga rotativa de 316 LVM procesada con “láser peening” después de ser sometida a tensión de 400 MPa ($N = 88000$). (b) Superficie de fractura por fatiga de la misma probeta.

3.5 LIBERACIÓN DE IONES *IN VITRO*

3.5.1 Optimización del método de análisis de iones liberados mediante ICP-MS

Los resultados de la puesta a punto del método mediante ICP-MS para el análisis de los iones liberados se muestran en la Tabla 3.31, donde se recogen las masas analíticas seleccionadas que han resultado libres de interferencias isobáricas y poliatómicas, los límites de detección de cada uno de los elementos (LD), la exactitud (%SD) y los coeficientes de variación (%CV) en los estudios de recuperación, con valores que garantizan una buena precisión y exactitud del método aplicado. Las medidas presentan una buena reproducibilidad con una desviación estándar < 10 %. El coeficiente de correlación para las curvas de calibrado de cada uno de los elementos ha sido superior a 0,9995.

3.5.2 Evolución del pH de la solución Ringer

En todas las soluciones analizadas se midió el pH después de cada extracción y se constató que tanto a las 24 horas como a los 6 y a los 60 días el pH disminuyó a 5,5, de media, lo que supone una disminución de aproximadamente 1 punto frente a la solución de partida, cuyo pH era 6,4.

Tabla 3.31 Masas analíticas, límites de detección (LD), diferencia porcentual entre la concentración observada y el valor esperado (SD) y coeficientes de variación (CV) de la recuperación.

Elemento	Masa analítica (m/z)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD (%)	CV (%)
Al	27	3,95	107	7
Cr	52	4,84	98	2
Fe	57	148,32	92	8
Mn	35	8,26	99	1
Mo	98	2,00	98	2
Ni	58	12,93	96	4
Si	28	6,64	93	7
Ti	48	1,00	98	2
V	90	0,62	95	5
Zr	51	1,82	94	6

3.5.3 Liberación de iones en el acero 316 LVM

3.5.3.1 MATERIALES PULIDOS

Las concentraciones obtenidas de todos los elementos que forman parte de las muestras pulidas con tratamiento de pasivado (ácido cítrico) se encuentran por debajo de los límites de detección. Sin embargo, en las muestras pulidas sin dicho tratamiento se detectan iones Ni después de 6 días de la primera extracción (la cual se realizó a las 24 horas del inicio del ensayo), obteniéndose una concentración máxima de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde a una media de $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$. La velocidad de liberación de iones Ni disminuye conforme avanza el tiempo, ya que a los 60 días de la segunda extracción se detectan $26 \mu\text{g L}^{-1}$ que, promediando, serían $0,5 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$.

3.5.3.2 MATERIALES GRANALLADOS

Los resultados de la liberación de iones correspondientes a las muestras granalladas con partículas de zircona y alúmina se presentan mediante diagramas de barras en las Fig. 3.107a y 3.107b, respectivamente. Se observa que los elementos Fe, Mn, Ni y Si, que constituyen la base del acero inoxidable, se encuentran por encima de los límites de detección.

El Fe se detecta en mayor proporción a los 6 días posteriores a la primera extracción observándose unos $118 \mu\text{g L}^{-1}$ en SG-Zircona y $156 \mu\text{g L}^{-1}$ en SG-Alúmina, que corresponden a una media de 20 y $26 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, respectivamente. La liberación de Fe disminuye a los 60 días posteriores a la segunda extracción obteniéndose un promedio de 4,7 y $5,8 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ en SG-Zircona y SG-Alúmina, respectivamente. Aunque el Ni se libera en menor proporción que el Fe, la mayor parte se detecta a los 60 días (51 y $76 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponden a $0,9$ y $1,3 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ en SG-Zircona y SG-Alúmina, respectivamente). La liberación de iones Mn se produce mayoritariamente a las 24 horas (10 y $11 \mu\text{g L}^{-1}$).

Los datos experimentales muestran que en las superficies tratadas con alúmina se detecta mayor concentración de Fe, Ni y Mn frente a las tratadas con zircona. Sin embargo, con respecto al Si, la liberación se produce de forma inversa, pero hay que tener en cuenta que este elemento también forma parte de las partículas de zircona.

En cuanto a los resultados de liberación de iones procedentes de las partículas de zircona que quedan incrustadas en las superficies (Si, Al y Zr), se observa una concentración de Si a los 6 días de aproximadamente $8 \mu\text{g L}^{-1}$ que promediando corresponde a $1,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, y una mayor concentración a los 60 días ($218 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponden a una media de $3,6 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$), indicando, por tanto, un aumento de velocidad de liberación con el tiempo. El Al se detecta, en su mayor parte, a los 6 días ($24 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde a una media de $4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$), observándose $56 \mu\text{g L}^{-1}$ a los 60 días ($\sim 0,9 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$), luego su velocidad de liberación disminuye con el tiempo. El Zr se libera mayoritariamente a las 24 horas ($5,8 \mu\text{g L}^{-1}$), disminuyendo con el tiempo, ya que se detecta una media de $\sim 0,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ en el intervalo de los 60 días.

Respecto a las muestras tratadas con partículas de alúmina, se observa que la mayor parte de los iones Al, que es el único elemento metálico que forma parte de dichas partículas, se detecta a las 24 horas ($\sim 36 \mu\text{g L}^{-1}$). Este elemento sigue liberándose con el tiempo pero a menor velocidad ($\sim 12 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ en el intervalo de los 6 días y $3,5 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ en el intervalo de los 60 días).

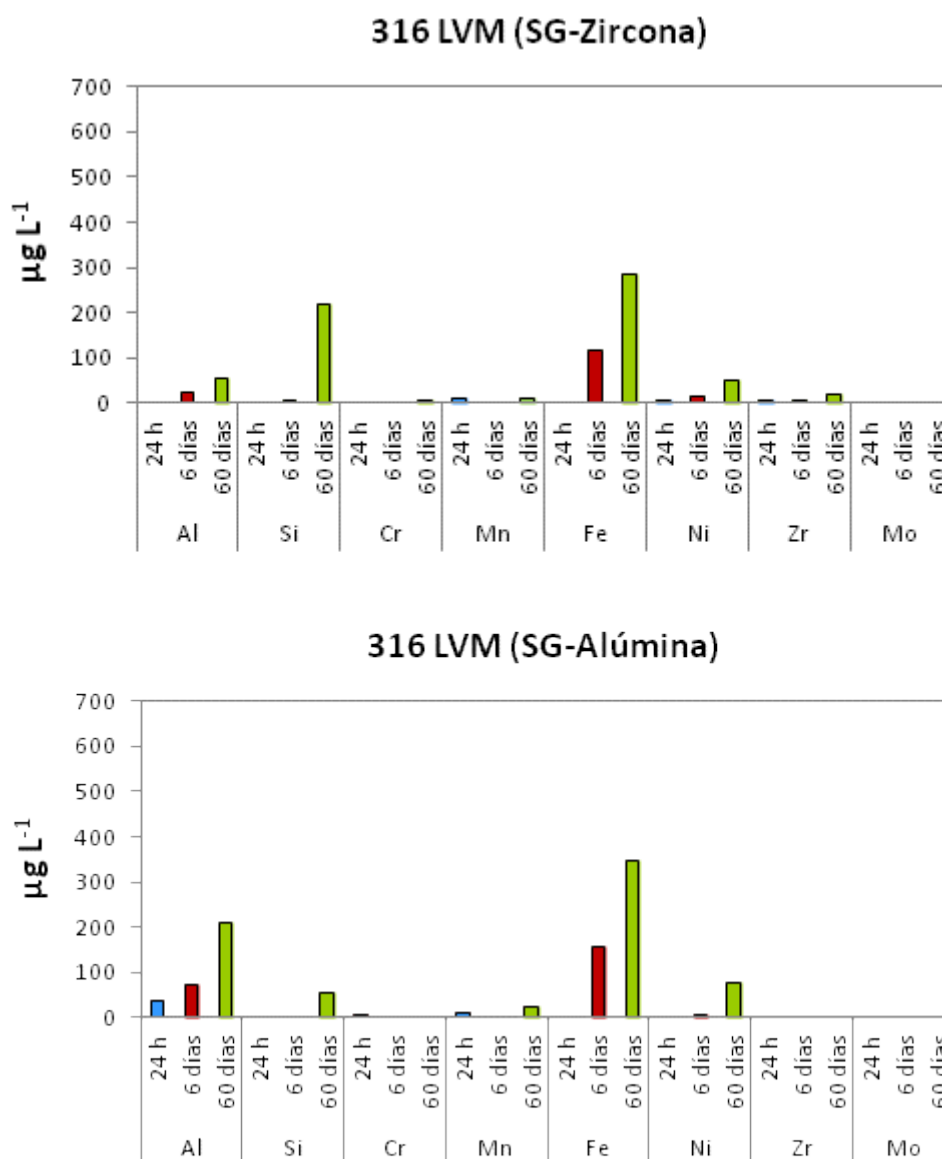


Fig. 3.107 Liberación de iones de las muestras de 316 LVM granalladas (a) SG-Zircona, (b) SG-Alúmina.

Los resultados obtenidos después de someter estos mismos materiales al tratamiento térmico ($700^{\circ}\text{C} / 2 \text{ min}$) se recogen en las Fig. 3.108a y 3.108b.

Al comparar la respuesta de la liberación de iones se observa que el tratamiento térmico la inhibe parcialmente para aquellos iones procedentes de las partículas del procesado (Al, Si y Zr) que quedaron incrustadas, ya que se observa una importante reducción de su concentración.

Con respecto a las muestras granalladas con zircona, se observa que presentan menor liberación de Fe y de Mn, procedentes del material base. Sin embargo, la liberación de los iones Ni y Cr aumenta respecto a las muestras no tratadas térmicamente.

En cuanto a las muestras granalladas con partículas de alúmina, la concentración de los iones Fe, Ni y Mn experimenta un aumento importante después del tratamiento térmico, detectándose la mayor cantidad de iones a las 24 horas. Además se detecta Cr ($\sim 52 \mu\text{g L}^{-1}$ a las 24 horas) y una pequeña cantidad de Mo ($\sim 11 \mu\text{g L}^{-1}$ a las 24 horas), que no se encontraban antes del tratamiento.

Por tanto, después del tratamiento térmico, en el caso de las muestras granalladas con partículas de zircona, la cantidad total de elementos liberados es menor que antes del tratamiento, sin embargo, en el caso de las muestras granalladas con alúmina, la cantidad total de elementos liberados es mayor.

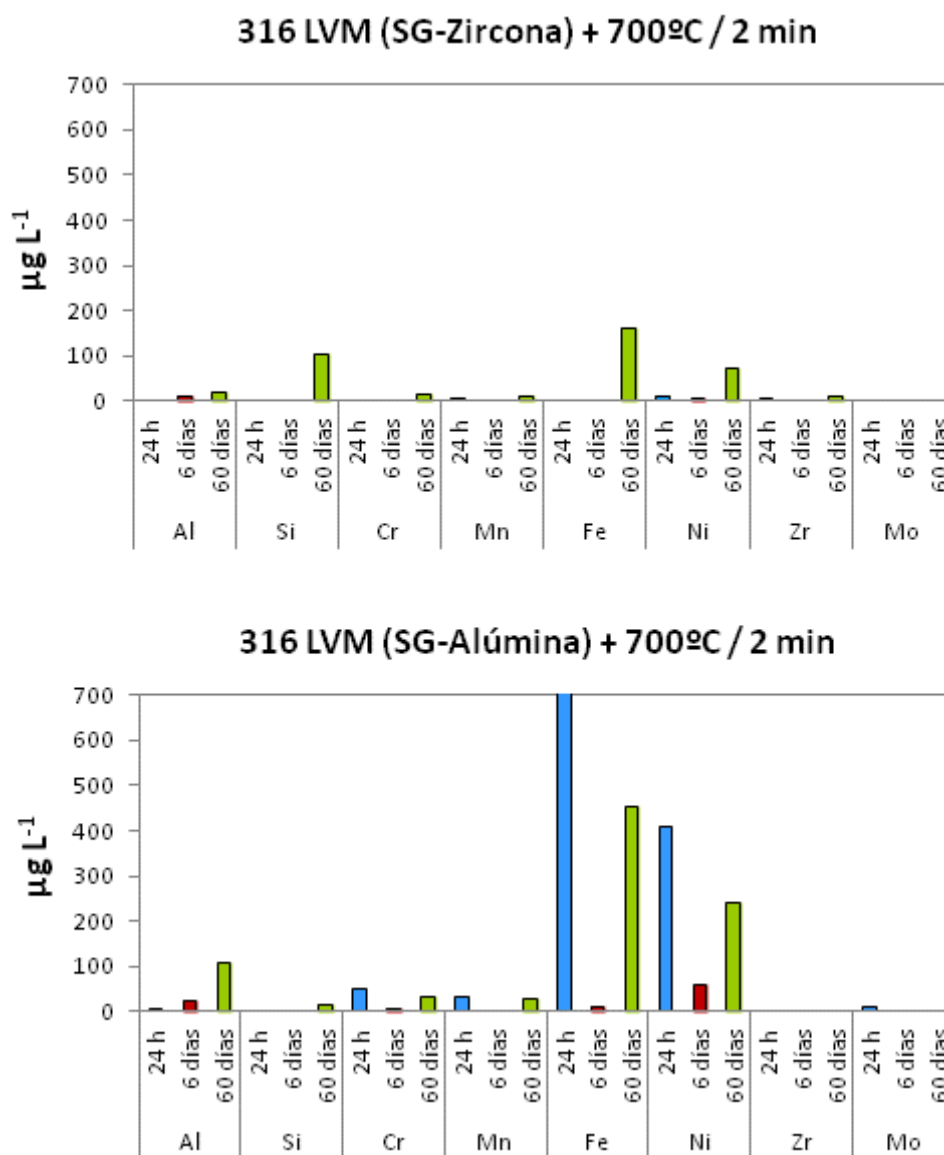


Fig. 3.108 Liberación de iones de las muestras de 316 LVM granalladas y tratadas a 700°C / 2min (a) SG-Zircona (b) SG-Alúmina.

3.5.3.3 MATERIALES PROCESADOS CON AGUA A ALTA PRESIÓN

Los resultados de la liberación de iones obtenidos con el tratamiento superficial de agua a alta presión se recogen en las Fig. 3.109a y 3.109b.

En las muestras procesadas con la velocidad inferior de desplazamiento del chorro de agua (0,15 m/min) se detecta Fe, Ni, Si y Cr. La mayor parte del Fe y del Si se liberan a las 24 horas (~ 246 y $\sim 12 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), disminuyendo su velocidad con el tiempo, detectándose únicamente $\sim 261 \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe a los 60 días que corresponde a una media de $\sim 4,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$. Sin embargo, la velocidad de liberación del Ni y el Cr es menor y sólo se detectan iones a los 60 días (~ 48 y $\sim 7 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponden a una media de $\sim 0,8$ y $\sim 0,1 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, respectivamente). La concentración del resto de los iones se encuentra por debajo de los límites de detección.

Con el tratamiento con agua a la velocidad superior (0,25 m/min) sólo se obtiene una pequeña cantidad de iones Ni a los 60 días ($\sim 20 \mu\text{g L}^{-1}$), que corresponde a una media de $0,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, prácticamente la mitad de concentración que con la velocidad inferior.

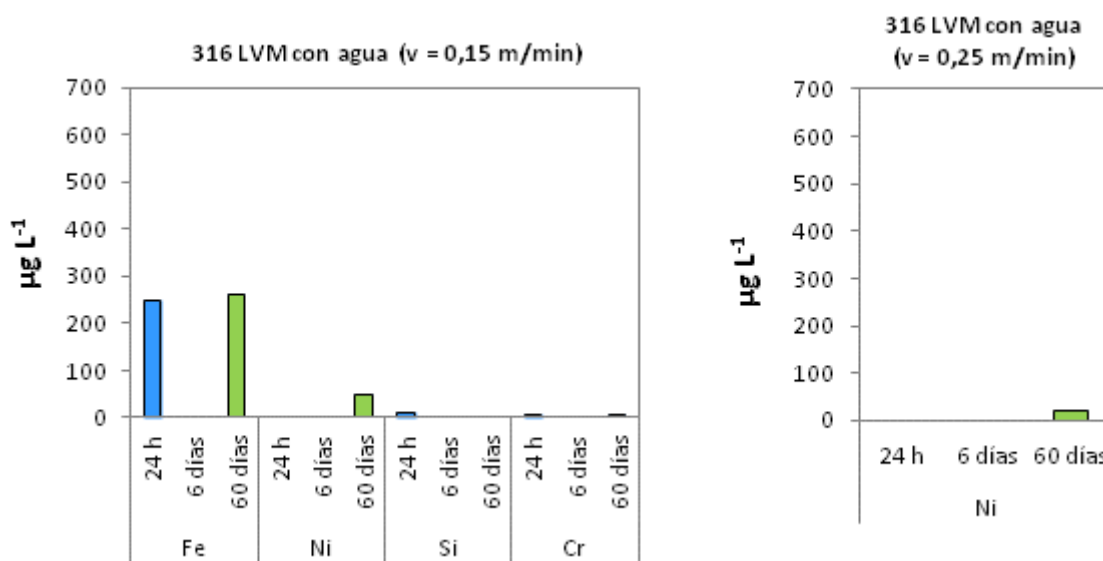


Fig. 3.109 Liberación de iones de las muestras de 316 LVM procesadas con agua (a) $v = 0,15 \text{ m/min}$, (b) $v = 0,25 \text{ m/min}$.

3.5.3.4 MATERIALES PROCESADOS CON “LASER PEENING”

Las Fig. 3.110a y 3.110b presentan los diagramas de barras de liberación de iones de las muestras procesadas respectivamente con 421 y 2524 pulsos cm^{-2} :

Con ambas condiciones se detectan iones Fe a los 60 días, siendo su concentración casi el cuádruple en las muestras procesadas con mayor densidad de pulsos (664 frente a $178 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde a una media de 11 y $3 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, respectivamente).

Los iones Ni se detectaron en las muestras procesadas con 421 pulsos cm^{-2} a los 6 días, presentando $\sim 72 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que supone una media de $\sim 12 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, disminuyendo su concentración con el tiempo, ya que a los 60 días se detectó $171 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponden a $\sim 3 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ de media. En las muestras procesadas con 2524 pulsos cm^{-2} los iones Ni se encuentran por debajo del límite de detección.

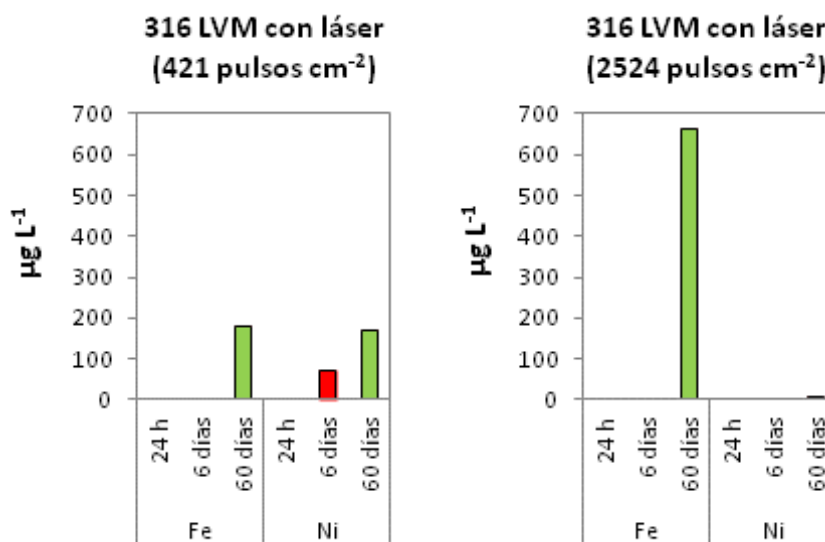


Fig. 3.110 Liberación de iones de las muestras de 316 LVM procesadas con “laser peening” con (a) 421 pulsos cm^{-2} (b) 2524 pulsos cm^{-2} .

3.5.4 Liberación de iones en la aleación Ti6Al4V

3.5.4.1 MATERIALES PULIDOS

Las concentraciones de todos los iones de las muestras pulidas con y sin tratamiento de pasivado (ácido cítrico), se encuentran por debajo de los límites de detección.

3.5.4.2 MATERIALES GRANALLADOS

Los resultados de la liberación de iones de las muestras de la aleación de titanio granalladas con zircona y con alúmina se presentan respectivamente en los diagramas de barras de las Fig. 3.111a y 3.111b.

Se observa que en ambas se liberan los iones Al, Si y Zr que forman parte de las partículas, sin embargo, los iones Ti y V, que constituyen la aleación, se encuentran por debajo de los límites de detección.

Las muestras tratadas con zircona liberan la mayor parte del Al y el Si a los 6 días (17 y $27 \mu\text{g L}^{-1}$, que de media corresponden a ~ 3 y $4,5 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, respectivamente). Sin embargo, los iones Zr

empiezan a liberarse a las 24 horas ($\sim 10 \mu\text{g L}^{-1}$) presentando una disminución con el tiempo (~ 8 y $\sim 0,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$, en los intervalos de 6 y 60 días, respectivamente).

En las muestras con alúmina, el Al se libera en su mayor parte a los 6 días ($146 \mu\text{g L}^{-1}$, que de media corresponde a $24 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$). Después de 60 días se detectan $124 \mu\text{g L}^{-1}$, que indica una disminución de la velocidad con el tiempo, siendo el promedio de liberación de iones al día de $\sim 2 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$.

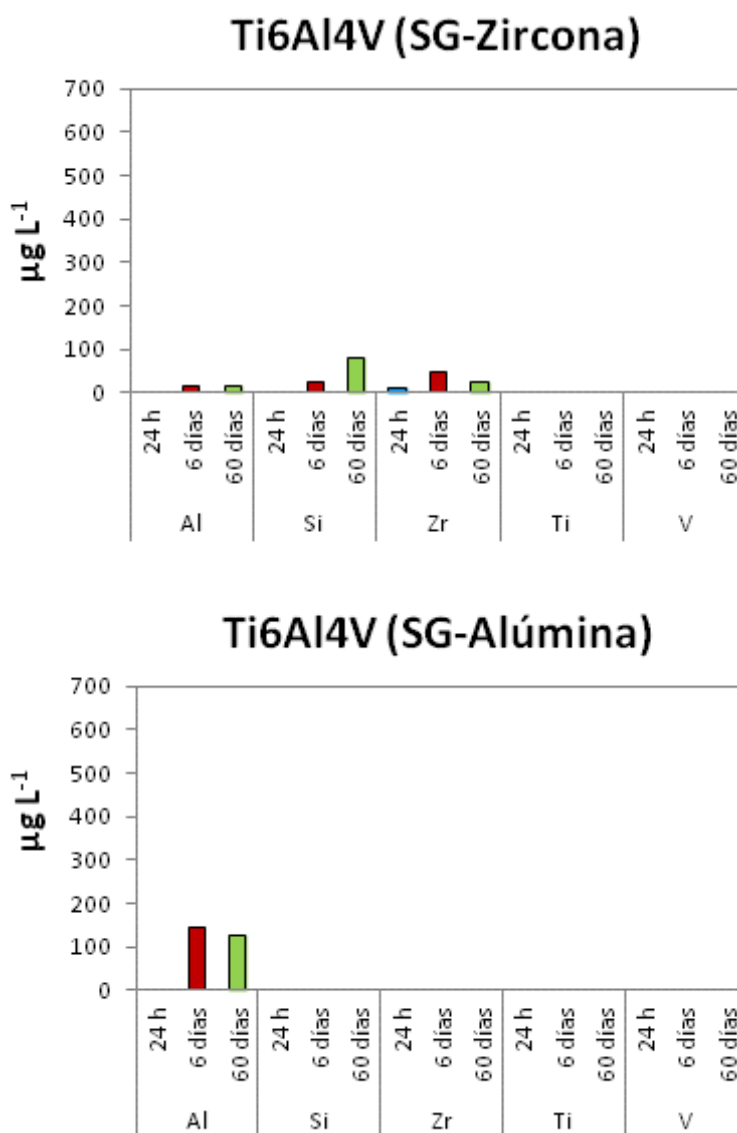


Fig. 3.111 Liberación de iones de las muestras de Ti6Al4V granalladas (a) SG-Zircona, (b) SG-Alúmina.

Los resultados de la liberación de iones de estos materiales tratados térmicamente ($500^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$) se recogen en las Fig. 3.112a y 3.112b.

En las muestras granalladas con zircona la cantidad de Al detectada después del tratamiento térmico se mantiene prácticamente invariable respecto de las no tratadas, sin embargo, el Si y el Zr disminuyen, detectándose $7,5$ y $59 \mu\text{g L}^{-1}$ a los 6 y 60 días, lo que corresponde respectivamente a

1,3 y 1 $\mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ de media. Estos datos indican que después del tratamiento térmico también disminuye la velocidad de liberación con el tiempo.

En las muestras granalladas con partículas de alúmina el tratamiento térmico reduce la liberación de los iones Al, tanto a los 6 como a los 60 días.

En cuanto a los elementos que forman parte del material base de la aleación, se observa que después de 60 días en ambas muestras el tratamiento térmico induce la liberación de los iones V, aunque en cantidades y velocidades muy pequeñas, obteniéndose casi el doble de concentración cuando se emplean partículas de alúmina ($\sim 3,9 \mu\text{g L}^{-1}$) que de zircona ($\sim 7,5 \mu\text{g L}^{-1}$). Estos resultados experimentales corresponden a una liberación de $\sim 0,07$ y $\sim 0,13 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ de media, respectivamente.

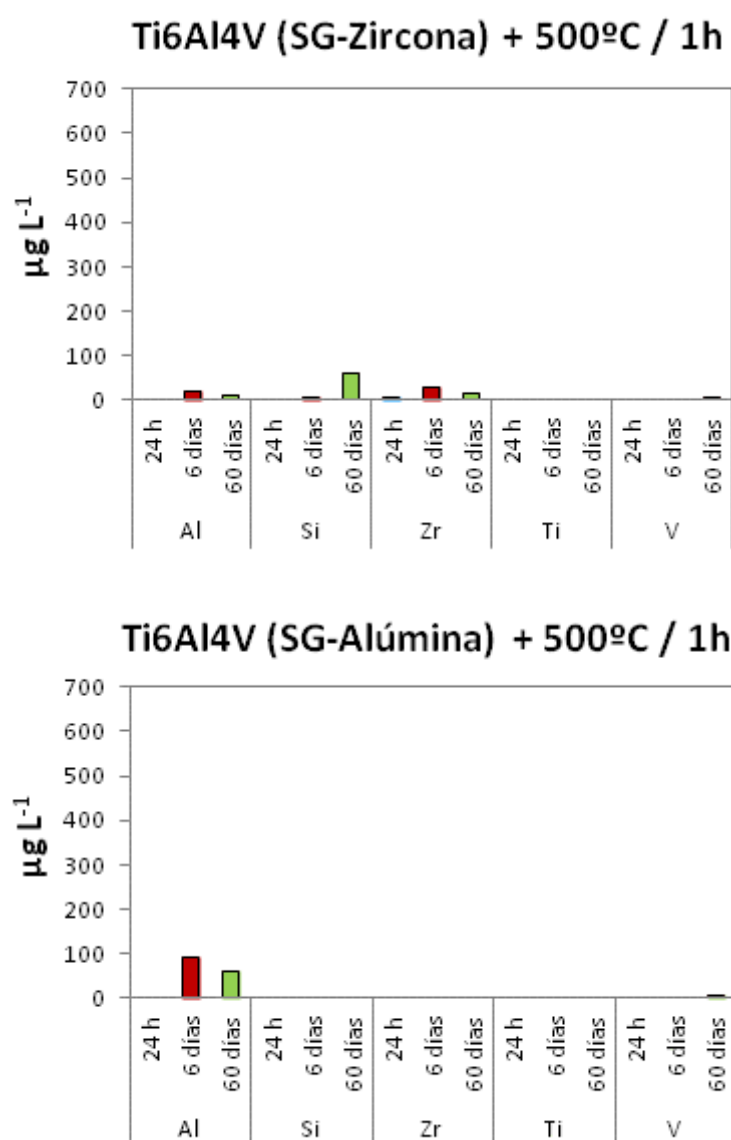


Fig. 3.112 Liberación de iones de las muestras de Ti6Al4V granalladas y tratadas a 500°C / 1h (a) SG-Zircona, (b) SG-Alúmina.

3.5.4.3 MATERIALES PROCESADOS CON AGUA A ALTA PRESIÓN

Los resultados de la liberación de iones en las muestras de la aleación Ti6Al4V procesadas a dos presiones del chorro de agua (360 y 240 MPa) sólo presentan una pequeña cantidad de iones V a los 60 días, obteniéndose prácticamente la misma cantidad para ambas presiones (aproximadamente $3 \mu\text{g L}^{-1}$, que de media al día serían $0,05 \mu\text{g L}^{-1} \text{ día}^{-1}$). El resto de los iones se encuentran por debajo de los límites de detección.

3.5.4.4 MATERIALES PROCESADOS CON “LASER PEENING”

En las muestras de la aleación Ti6Al4V procesadas con dos densidades de pulsos del láser (421 y 2524 pulsos/cm²), todos los iones se encuentran por debajo de los límites de detección.

3.6 REFERENCIAS

1. Watanabe, T.M., **El proceso de granallado**. Indústria de Fundição Tupy Ltda. http://www.tupy.com.br/downloads/pdfs/granalhas/grana_esp.pdf,
2. Momber, A., **Blast Cleaning Technology**. (2008), Hamburg, Springer. p. 540.
3. Cattoni, D., Ferrari, D., Lebedev, L., Pazos, L., Svoboda, H., **Effect of blasting on the fatigue life of Ti-6Al-7Nb and stainless steel AISI 316 LVM**. Procedia Materials Science, 1 (2012) 461-468.
4. Schuh, A., Uter, W., Kachler, W., Göske, J., Zeiler, G., Lill, C., **Comparative surface examinations on corund blasted titanium implants and explants in total hip arthroplasty**. Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery, 125 (2005) 676-682.
5. Multigner, M., Ferreira-Barragáns, S., Frutos, E., Jaafar, M., Ibáñez, J., Marín, P., Pérez-Prado, M. T., González-Doncel, G., Asenjo, A., González-Carrasco, J. L., **Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties**. Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1830-1837.
6. Multigner, M., Frutos, E., González-Carrasco, J. L., Jiménez, J. A., Marín, P., Ibáñez, J., **Influence of the sandblasting on the subsurface microstructure of 316LVM stainless steel: Implications on the magnetic and mechanical properties**. Materials Science and Engineering: C, 29 (2009) 1357-1360.
7. Diaz, M., Sevilla, P., Galan, A. M., Escolar, G., Engel, E., Gil, F. J., **Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stents**. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 87 (2008) 555-61.
8. Ghods, P., Isgor, O.B., Brown, J.R., Bensebaa, F., Kingston, D., **XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties**. Applied Surface Science, 257 (2011) 4669-4677.
9. Liu, C.T., Wu, J.K., **Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution**. Corrosion science, 49 (2007) 2198-2209.
10. Swaminathan, S., Spiegel, M., **Effect of alloy composition on the selective oxidation of ternary Fe-Si-Cr, Fe-Mn-Cr model alloys**. Surface and Interface Analysis, 40 (2008) 268-272.
11. Elsener, B., Coray, S., Addari, D., Rossi, A., **Nickel-free manganese bearing stainless steel in alkaline media - electrochemistry and surface chemistry**. Electrochimica Acta, 56 (2011) 4489 - 4497.
12. Kofstad, P., **High Temperature Corrosion**. (1988) Elsevier Applied Science. p. 558
13. Saldaña, L., **Estudio in vitro de la biocompatibilidad de modificaciones superficiales de la aleación Ti6Al4V** in Departamento de Bioquímica. 2005, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 105.
14. Korosi, L., Oszko, A., Galbacs, G., Richardt, A., Zollmer, V., Dekany, I., **Structural properties and photocatalytic behaviour of phosphate-modified nanocrystalline titania films**. Applied Catalysis B: Environmental, 77 (2007) 175-183.

15. Pisarek, M., Lewandowska, M., Roguska, A., Kurzydłowski, K.J., Janik-Czachor, M., **SEM, Scanning Auger and XPS characterization of chemically pretreated Ti surfaces intended for biomedical applications.** Materials Chemistry and Physics, 104 (2007) 93-97.
16. Lewandowska, M., Pisarek, M., Roźniatowski, K., Grądzka-Dahlke, M., Janik-Czachor, M., Kurzydłowski, K.J., **Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy.** Thin Solid Films, 515 (2007) 6460-6464.
17. Momber, A.W., **Hydroblasting and Coating of Steel Structures.** (2003), Oxford, Elsevier Science Ltd. p. 205.
18. Alberdi, A., **Un modelo del proceso de fresado por agua a alta presión.** Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, (2014)
19. Barriuso, S., Lieblich, M., Multigner, M., Etxeberria, I., Alberdi, A., González-Carrasco, J. L., **Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless waterjet peening: Characterization and viability.** Wear, 270 (2011) 634-639.
20. Azhari, A., Schindler, C., Kerscher, E., Grad, P., **Improving surface hardness of austenitic stainless steel using waterjet peening process.** Int. J. Adv. Manuf. Technol., 63 (2012) 1035-1046.
21. Peyre, P., Carboni, C., Forget, P., Beranger, G., Lemaitre, C., Stuart, D., **Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel.** Journal of Materials Science, 42 (2007) 6866-6877.
22. Ozgowicz, W., Kurc, A., Kciuk, M., **Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of x5CrNi18-8 stainless steel.** Archives of Materials Science and Engineering, 43 (2010) 42-53.
23. Ozgowicz, W., Kalinowska-Ozgowicz, E., Kurc, A., **Influence of plastic deformation on structure and mechanical properties of stainless steel type X5CrNi18-10.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 32 (2008) 37-40.
24. Hedström, P., Lienert, U., Almer, J., Odén, M., **Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel.** Scripta Materialia, 56 (2007) 213-216.
25. Hedström, P., **Deformation and martensitic phase transformation in stainless steels,** in Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. 2007, PhD Thesis, Luleå University of Technology.
26. Chunchun, X., Gang, H. , **Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel.** Anti - Corrosion Methods and Materials, 51 (2004) 381-388.
27. Durán, A., **Efecto de la predeformación en la vida a fatiga de un acero inoxidable austenítico metaestable,** in Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2009, Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona.
28. Smith, H., West, D. R. F., **The reversion of martensite to austenite in certain stainless steels.** Journal of Materials Science, 8 (1973) 1413-1420.

29. Lee Seok-Jae, P.Y.-M., Lee Young-Kook, **Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy**. Materials Science and Engineering: A, 515 (2009) 32-37.
30. Tomimura, K., Takaki, S., Tokunaga, Y., **Reversion Mechanism from Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steels**. ISIJ International, 31 (1991) 1431-1437.
31. Tavares, S.S.M., Fruchart, D., Miraglia, S., **A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel**. Journal of Alloys and Compounds, 307 (2000) 311-317.
32. Tavares, S.S.M., Gunderov, D., Stolyarov, V., Neto, J. M., **Phase transformation induced by severe plastic deformation in the AISI 304L stainless steel**. Materials Science and Engineering: A, 358 (2003) 32-36.

4. DISCUSIÓN

4.1 EVOLUCIÓN TOPOGRÁFICA Y MICROESTRUCTURAL

4.1.1 Materiales granallados

El acero inoxidable austenítico 316 LVM y el Ti6Al4V son materiales ampliamente utilizados en implantes. Teniendo en cuenta que los eventos que conducen a la integración del implante implican en gran medida a la interfaz material / tejido, a menudo son recubiertos o modificados superficialmente. La técnica de granallado con partículas cerámicas se ha convertido en una solución de bajo coste para mejorar la osteointegración, la fijación y la estabilidad de los implantes mediante el aumento del área de superficie disponible para la aposición hueso / implante, a través de un aumento de rugosidad superficial [1-3]. Las aplicaciones más frecuentes son la modificación de las superficies de Ti y Ti6Al4V para implantes ortopédicos y dentales y de los clavos intramedulares del acero 316 LVM para las fracturas de la diáfisis femoral y del fémur proximal, proporcionando una combinación óptima entre la alta resistencia durante el período de consolidación y una geometría de mínima invasión.

Las consecuencias del granallado sobre la superficie se definen principalmente por la naturaleza y geometría de las partículas, y por los parámetros utilizados en el procesado. La influencia de la naturaleza de las partículas sobre la erosión y la rugosidad de diferentes materiales ha sido estudiada previamente por varios autores [4-6], encontrándose que una de las características más importantes es la distribución en el tamaño de partícula, pero también la dureza y la geometría de las mismas. Por ejemplo, estudios realizados sobre distintos aceros utilizando partículas de cuarzo indicaron que existe una dependencia del tamaño en la cual el daño causado por partículas de hasta $\sim 5 \mu\text{m}$ de diámetro es pequeño en comparación con tamaños más grandes, causando cada vez más daño hasta que se alcanza una condición de saturación [4]. Otro estudio realizado con partículas de alúmina de $\sim 600 \mu\text{m}$ de diámetro mostró que con este tamaño se podía llegar a alcanzar una rugosidad superficial de $R_a = 4 - 5 \mu\text{m}$ [5].

Los valores de rugosidad, R_a y R_z , de las superficies del 316 LVM y el Ti6Al4V granalladas con partículas de alúmina y zircona del presente trabajo, muestran una buena reproducibilidad y concuerdan con los encontrados en la literatura [5, 7-11]. Dichos valores son coherentes con las características de las partículas (tamaño, geometría y dureza). Las de alúmina no sólo tienen un tamaño mayor ($\sim 1 \text{ mm}$) que las de zircona ($150 - 250 \mu\text{m}$), sino que además poseen una geometría poligonal, con zonas angulosas que dañan más a la superficie que las de zircona, que son prácticamente esféricas (Fig. 3.2). Así mismo, las partículas de alúmina presentan una dureza mayor ($\sim 2100 \text{ HV}$) que las de zircona ($500 - 800 \text{ HV}$), lo que contribuye también al mayor deterioro de la superficie y a la obtención de niveles de rugosidad superiores.

Si se comparan los niveles de rugosidad alcanzados en cada aleación, Tabla 4.1, observamos que, para un mismo tipo de partícula, en el 316 LVM el valor de R_a es mayor que en el Ti6Al4V. Estas diferencias pueden explicarse porque el acero empleado es más blando, por lo que se erosiona con mayor facilidad, generándose por tanto mayor rugosidad.

Tabla 4.1 Valores de rugosidad (R_a) de las aleaciones 316 LVM y Ti6Al4V granalladas

R_a (μm)	316 LVM	Ti6Al4V
SG-Zircona	$1,19 \pm 0,10$	$0,95 \pm 0,04$
SG-Alúmina	$8,27 \pm 0,93$	$5,13 \pm 0,45$

Hay que destacar que los niveles de rugosidad alcanzados no sólo concuerdan con los encontrados en la literatura, sino que además corresponden con los necesarios para su aplicación en implantes ortopédicos y dentales, según estudios realizados *in vitro* [8, 12-15] e *in vivo* [2-3, 16]. Las superficies granalladas con partículas de zircona, con menor rugosidad, estarían más encaminadas a su aplicación en implantes dentales, siendo las superficies granalladas con alúmina más indicadas para implantes ortopédicos [14].

Por otro lado, mediante MEB se observó que las superficies de ambas aleaciones presentan una erosión y deformación severa debido al impacto de las partículas, que generan una mezcla de micro-corte y forja, como demuestran diversos autores [7, 17-19], y que se manifiesta por la formación de microgrietas y cráteres [6], siendo mayor el efecto sobre las superficies granalladas con alúmina debido a su mayor tamaño, dureza y geometría angular. El papel abrasivo de las partículas de granallado se manifiesta además por la pérdida de masa de los materiales, que es mayor cuando se granalla con alúmina y para el 316 LVM. Sin embargo, considerando que la densidad del acero ($\sim 8 \text{ g cm}^{-3}$) es mucho más alta que la del Ti6Al4V ($\sim 4,5 \text{ g cm}^{-3}$) la pérdida de volumen podría ser un factor más realista a tener en consideración. En efecto, este parámetro indica un desgaste más severo del Ti6Al4V, lo que podría estar relacionado con su menor ductilidad y menor coeficiente de endurecimiento por deformación ($n = 0,07$), respecto al del 316 LVM ($n = 0,29$). Cuando las partículas impactan sobre la superficie, el 316 LVM endurece en mayor medida que el Ti6Al4V y, una vez endurecido, opone más resistencia a la deformación plástica y a la erosión.

Por otra parte, mediante MEB y EDX se observó la presencia de partículas cerámicas en las superficies, hallándose una buena correlación con lo encontrado en la literatura [20]. Es conocido que las partículas, al impactar, se pueden fragmentar dependiendo del tamaño inicial, la velocidad y, en definitiva, de la energía cinética con la que impactan. Por tanto, además de las propiedades del material, este grado de fragmentación es importante en la determinación del comportamiento frente a la erosión [4]. Así mismo, la adhesión de fragmentos de partículas en la superficie puede cambiar su calidad físico-química influyendo en todas las reacciones e interacciones de la superficie del metal [6, 21-22].

Por tanto, las consecuencias del granallado vienen definidas no solo por la naturaleza de las partículas, sino también por la cantidad que quedan incrustadas lo que, en el presente trabajo, se estimó mediante DRX, observando mayor proporción cuando se impacta con partículas de alúmina. La cantidad de fragmentos de estas partículas en las superficies no es suficiente como para que las muestras experimenten un aumento de masa, ya que la erosión da como resultado un balance neto en peso negativo (pérdida de masa). Sin embargo, a pesar de que la cantidad de fragmentos de

partículas de zircona adheridas es menor que los de alúmina, su geometría redondeada y su menor dureza le confieren un carácter menos abrasivo, contribuyendo a un menor deterioro de la superficie y resultando incluso en una ganancia de masa en el caso del acero.

Por otro lado, la cantidad de fragmentos de partículas incrustados en las superficies de acero fue menor que en la aleación de titanio, Tabla 4.2, lo que se relaciona con el mayor endurecimiento producido en el acero, Fig. 3.88, pudiendo haber alcanzado su superficie mayor dureza que la del Ti6Al4V, Fig. 3.92, dificultando así la incrustación de las partículas.

Tabla 4.2 Fracción en masa de partículas de alúmina y de zircona presentes en las superficies de 316 LVM y Ti6Al4V

Fracción partículas (% masa)	316 LVM	Ti6Al4V
Zircona	5,7	27,1
Alúmina	12,6	86,4

Mediante DRX se determinó también la deformación superficial de las aleaciones granalladas. La deformación calculada para el 316 LVM concuerda con los niveles encontrados en estudios realizados con la técnica de “shot peening” para la misma aleación [23]. Comparando ambos materiales, Tabla 4.3, se observa que el aumento de la deformación de la aleación de titanio fue ligeramente superior al del acero inoxidable. Este resultado es contrario al esperado, puesto que el Ti6Al4V es un material menos dúctil, ya que la estructura cristalina de la fase mayoritaria α es HC, con 3 sistemas de deslizamiento, mientras que la del acero 316 LVM es CCC, con 12 sistemas de deslizamiento, por tanto, más fácil de deformar. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el espesor máximo de la capa al cual el 90% de la radiación K_{α} del Co es difractada, es de 6 μm en Ti6Al4V y 10 μm en 316 LVM, siendo el valor de la deformación la media de la generada en cada uno de esos espesores, por lo que para la misma profundidad se podría encontrar mayor deformación en el acero que en la aleación de titanio. Por este motivo se realizó un análisis más detallado mediante la evaluación de la microestructura de la sub-superficie de cada aleación, examinando las secciones transversales de los materiales granallados mediante MEB y MFM.

Tabla 4.3 Deformación de las aleaciones granalladas estimada mediante DRX

Deformación	316 LVM	Ti6Al4V	
	γ - austenita	Fase α	Fase β
Pulida	0,0003	0,0005	0,0012
SG-Zircona	0,0024	0,0037	0,0058
SG-Alúmina	0,0027	0,0043	0,0053

El análisis de las secciones transversales reveló que, además de rugosidad, erosión y deformación superficial, el granallado produce un cambio significativo en la microestructura del material bajo la superficie tratada. Tanto en el 316 LVM como en el Ti6Al4V se pueden distinguir tres zonas con diferentes niveles de deformación que se evidencian por los cambios microestructurales asociados, como se detalló en el capítulo anterior y se resume a continuación:

A. En la zona más cercana a las superficies la microestructura inicial se deforma y afina considerablemente durante el procesado. El tamaño de grano medio inicial de 25 μm del acero y 4 μm de la fase α del Ti6Al4V se podría haber reducido hasta 100 nm aproximadamente [8]. La fase β del Ti6Al4V no presenta afino de grano, pero se produce un achatamiento que denota una región severamente deformada.

B. Por debajo de esta zona se encuentra otra también deformada en la que el tamaño de grano es cada vez mayor según aumenta la distancia a la superficie. En el caso del acero también se aprecian líneas finas paralelas con distintas orientaciones, que parecen ser maclas inducidas por deformación. Además, mediante MFM se detectó la presencia de dominios magnéticos asociados a la fase α' -martensita inducida por deformación.

C. En la tercera y más profunda zona se observan granos de mayor tamaño, aún algo deformados en ambas aleaciones. A mayor profundidad la microestructura presenta el tamaño y la morfología del material de partida.

Estos resultados son concordantes con los de estudios previos realizados en las mismas aleaciones [8-11]. El mecanismo que explica la evolución de la microestructura en materiales metálicos después de un proceso de deformación por trabajo en frío, como el que nos ocupa, ya ha sido descrito en la introducción y se puede extrapolar a los dos materiales estudiados en este trabajo.

La baja energía de defecto de apilamiento del 316 LVM favorece la formación de maclas durante el granallado, apareciendo microscópicamente como finas líneas, tales como las que se muestran en la Fig. 4.1. Por tanto, este procesado activa un mecanismo de deformación por formación de maclas que compite con un mecanismo de deformación por deslizamiento de dislocaciones [24-25] y, dado que las fronteras de macla suponen fuertes barreras para el movimiento de dislocaciones y que durante su crecimiento pueden interactuar con defectos del cristal, es previsible que se produzca un fuerte endurecimiento, al que contribuye el endurecimiento asociado a una continua división de la matriz austenítica en dominios cada vez más pequeños, siendo este proceso de subdivisión continua equivalente a un afino de grano.

Por otra parte, en el 316 LVM se observó, mediante MFM, la presencia de α' -martensita, favorecida también por la baja energía de defecto de apilamiento, lo que concuerda con estudios previos realizados en superficies similares [8, 10]. La mayor parte de la fase α' se concentra en las proximidades de las superficies deformadas hasta unas 20 μm de profundidad en SG-Zircona y 30 μm en SG-Alúmina. Esta fase no presenta una distribución homogénea, apareciendo unas zonas con alta densidad y otras sin ella. Aunque no se realizó un análisis cuantitativo, mediante DRX no se detectaron picos correspondientes a la fase α' -martensita, lo que indica que esta se forma en pequeñas proporciones.

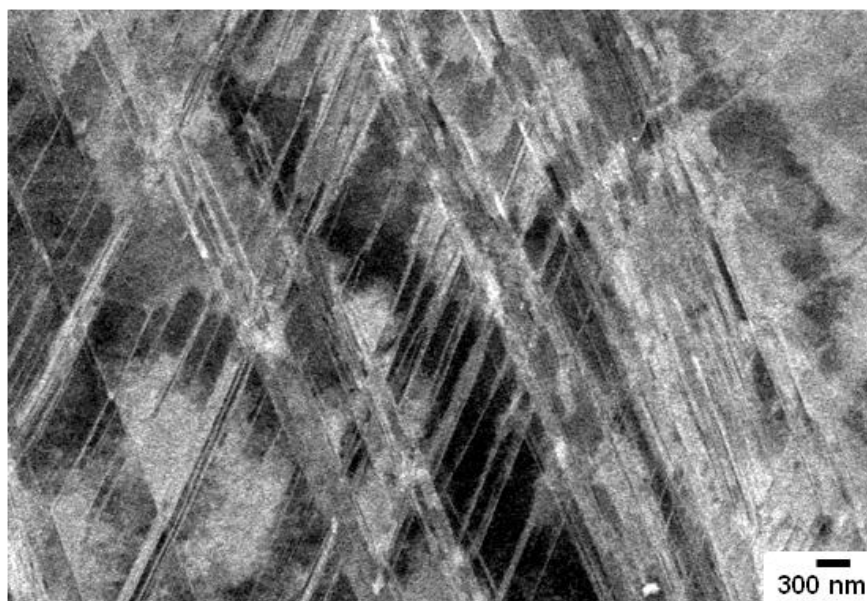


Fig. 4.1 Maclas de deformación en el acero 316 LVM (CCC) granallado con partículas de alúmina.

Hay estudios que demuestran que la formación de martensita se produce por superposición de defectos de apilamiento y se nuclea en las intersecciones de las bandas de cizallamiento [26]. Otros estudios indican que, dependiendo del proceso de deformación, la martensita nuclea preferentemente en los límites de macla entre la matriz de la austenita y la macla inducida por deformación o en la intersección de dos tipos de maclas con diferentes direcciones [27]. En el presente trabajo se observaron algunos dominios magnéticos dispuestos a lo largo de líneas paralelas, de lo que se deduce que podrían haber nucleado sobre las maclas inducidas por deformación, pero también en las intersecciones de dos maclas con diferentes direcciones, concordando con un estudio previo [8].

Para este trabajo es especialmente relevante que la deformación plástica producida durante el granallado, induzca la formación en la sub-superficie de una pequeña fracción de α' -martensita, pues esta fase influirá sobre las propiedades mecánicas [28], como se discute en la sección 4.3, y la resistencia a la corrosión de estos aceros [8, 15, 29]. En aplicaciones biomédicas, además, su comportamiento ferromagnético podría promover el movimiento del implante granallado durante la realización de imágenes de resonancia magnética nuclear (RMN).

Por otro lado, las imágenes MEB de las muestras de Ti6Al4V granalladas, presentaron una matriz α con granos deformados y afinados, y un cambio en la morfología de la fase β que indica que también ha sido deformada, tal y como se manifiesta con los valores de ϵ , Tabla 4.3. Hay que mencionar que la fase α , que tiene estructura cristalina HC, no presenta maclas, que es el mecanismo de deformación más común en este tipo de estructuras [30]. Esto se relaciona con la presencia de aluminio, que inhibe el maclado [31], y con el valor de deformación alcanzado por la fase α , Tabla 4.3, que es menor que el que sería favorable para que se formen maclas ($\epsilon \sim 0,2$) en estructuras HC [32]. Por tanto, el mecanismo de deformación generado por el granallado en el

Ti6Al4V se produce por deslizamiento de dislocaciones en la fase α , y estas se generan en la fase β desde los límites α/β [33-34].

El trabajo en frío no solo causa un aumento de la densidad de dislocaciones, sino también la deformación de los granos que, en este caso es muy heterogénea debido al gradiente producido con la profundidad, al tratarse de un procesado de deformación superficial. La combinación de estos fenómenos genera tensiones residuales que dejan zonas en tracción o compresión, que pueden causar el debilitamiento o el fortalecimiento del material, haciendo que falle a esfuerzos aplicados menores a su resistencia normal o haciendo que su resistencia aumente [35].

Tanto en las muestras de acero 316 LVM como de Ti6Al4V, las tensiones residuales sólo se pudieron determinar mediante DRX en las granalladas con zircona, resultando un valor de compresión de ~ -497 MPa y ~ -966 MPa, respectivamente. En el caso de la SG-Alúmina, la mayor cantidad de partículas incrustadas, cuyos picos de difracción se mostraron solapados con los correspondientes a los del 316 LVM y el Ti6Al4V, no hicieron posible la determinación de las tensiones residuales. No obstante, gracias a estudios previos [8-9], en los que se realizaron medidas de radiación sincrotrón, se determinó la existencia de tensiones residuales de compresión. En el 316 LVM, el máximo se producía a unas 10 μm de profundidad, obteniéndose un valor mayor en el caso de las muestras granalladas con zircona (-670 MPa) que con alúmina (-470 MPa), a pesar de que estas partículas generan mayor grado de deformación. Así mismo, en las superficies de Ti6Al4V granalladas con partículas de alúmina la tensión de compresión máxima (-550 MPa), que se produjo a una profundidad de unas 20 μm , fue menor que en las muestras granalladas con zircona, determinadas en el presente trabajo a una profundidad de 5-10 μm . Esto se relacionó con el poder abrasivo de las partículas de alúmina que es mayor que el de las de zircona, lo que hace que por sucesivos impactos, arranque más cantidad de material de la superficie, relajando las tensiones residuales generadas en el primer impacto.

4.1.2 Materiales granallados y tratados térmicamente

Las superficies de las aleaciones de acero y titanio tratadas térmicamente presentan un cambio de coloración como consecuencia de la generación de una capa de óxido sobre la superficie [36-38]. Las diferencias en las tonalidades entre ambas aleaciones se relacionan con el tipo y la cantidad de partículas que quedan incrustadas y con el tipo y espesor de óxido formado [39], que obviamente depende del material base. Por otro lado, en el caso del acero no se observa ningún cambio de rugosidad después de los tratamientos térmicos ni variaciones significativas de masa, de lo que se deduce que los espesores de las capas formadas son muy finos (nanométricos), tanto en las muestras pulidas como en las granalladas. No obstante, el análisis mediante MEB de las muestras pulidas pone de manifiesto que dicha capa es más gruesa en las fronteras de grano que dentro de los granos, ya que las fronteras constituyen zonas del material que son químicamente más activas que las del interior de los granos [40]. Este hecho es consistente con la mayor velocidad de difusión a través de fronteras cuando la oxidación transcurre a bajas temperaturas [37]. Referente a la aleación de titanio en ningún caso se observó una variación significativa de masa, sin embargo, sí se detectó

un cambio en la rugosidad, tanto en las muestras pulidas como en las granalladas, lo que se podría relacionar con un crecimiento heterogéneo de la capa de óxido. En el caso de las muestras pulidas, el aumento de R_a es coherente con una velocidad de crecimiento del óxido mayor sobre la fase β que sobre la fase α [37], tal y como se comprueba mediante MEB. Sin embargo, en las muestras granalladas, se observa una disminución de R_a , debido a que el óxido que crece en las crestas en ocasiones sufre desconchado por las tensiones generadas en la capa durante su crecimiento o posterior enfriamiento.

Por otra parte, mediante DRX (barrido θ -2 θ) se cuantificó la fracción de partículas adheridas, siendo en el 316 LVM similar a la obtenida antes del tratamiento térmico, lo que indica que el pequeño espesor de la capa de óxido no influye sobre la detección de dichos fragmentos. Mediante incidencia rasante se identificó además la presencia de un 6 - 8 % de Fe_2O_3 después de los tratamientos térmicos, Tabla 3.5. De especial relevancia son las fracciones en masa de los óxidos FeCr_2O_4 y $\text{Cr}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ identificados en las muestras pulidas después de 1 hora de tratamiento térmico, que indica que en las granalladas podrían haberse formado también, aunque las partículas incrustadas no habrían hecho posible su detección.

El análisis de los resultados de XPS, Tabla 3.6, confirmó la presencia de hierro, cromo, manganeso y muy poco o nada de molibdeno en las superficies de acero procesadas con ambos tipos de partículas después de ser tratadas a 700°C / 2 min. En ningún caso se observó la presencia de níquel, por lo que este elemento podría haber quedado formando parte de la capa de transición, que es la que se encuentra justo por debajo de la capa pasiva [41]. El porcentaje de hierro, por su parte, fue mayor en la muestra con zircona que con alúmina. Sin embargo, el cromo presentó el efecto contrario. Además del Fe_2O_3 detectado mediante DRX, los resultados de XPS, Tabla 3.7, ponen de manifiesto la posible presencia de otros óxidos de hierro como Fe_3O_4 , FeO y FeOOH y óxidos de cromo, como el Cr_2O_3 , o bien óxidos mixtos de hierro y cromo, como FeCr_2O_4 y $\text{Cr}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$.

El análisis de los difractogramas de rayos X (barrido θ -2 θ) de la aleación de Ti6Al4V pulida y oxidada térmicamente (710°C / 2h), revela la presencia del óxido de titanio, TiO_2 , y de la fase α . Sin embargo, no se detectaron los picos de difracción de la fase β . Esto es debido a que, además de la formación de la capa de óxido, se produce la difusión de oxígeno hacia el interior de la probeta que estabiliza la fase α [37]. Por otro lado, en las muestras de Ti6Al4V granalladas se obtuvo una fracción en masa de fragmentos de partículas algo menor (~ 4 % de zircona y ~ 43% de alúmina), que antes del tratamiento térmico (~ 10% de zircona y ~ 63% de alúmina) y se detectó también la presencia del óxido de titanio, TiO_2 (~ 56% en SG-Zircona y ~ 47% en SG-Alúmina) que, debido a su mayor espesor y a que durante su crecimiento se va expandiendo lateralmente, llega a cubrir parte de las partículas pequeñas de zircona y alúmina enmascarándolas parcialmente. A su vez, el óxido de titanio formado se presenta en menor porcentaje en comparación con la muestra pulida debido a la presencia de partículas que ocupan una parte importante de la superficie.

Como se explicó anteriormente, el estudio mediante XPS se realizó en una muestra granallada con zircona tratada a 500°C / 1h, que es el tratamiento térmico para los ensayos de fatiga y liberación de iones. Los resultados, Tabla 3.11, confirman la formación de rutilo (TiO_2), y un óxido de aluminio,

que no fue detectado mediante DRX, y podría ser tipo Al_2O_3 o un óxido mixto de titanio y aluminio.

En cuanto a la deformación de las superficies del 316 LVM, derivada de las medidas de DRX, se observó una disminución brusca después del tratamiento a 700°C / 2 min, y otra disminución más leve después de 700°C / 1h, Fig. 3.30. En ningún caso se llegó a alcanzar el estado de referencia (pulido) debido a que con estos tratamientos térmicos se produce la restauración parcial de las dislocaciones pero no se llega a la recuperación total de la microestructura, como se vió en el capítulo anterior y se razona más adelante. La deformación superficial de la aleación de titanio no se pudo determinar mediante DRX debido a la incorporación de oxígeno, que es mayor que en el acero, como se explicó en el capítulo anterior.

La formación de la fase α' -martensita inducida por deformación en el 316 LVM, influirá sobre las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, además de poder ocasionar complicaciones a la hora de realizar imágenes de RMN para diagnóstico clínico, por lo que es necesaria su eliminación. La transformación inversa de α' -martensita en γ -austenita se puede conseguir variando las temperaturas de inicio y fin de la reversión a partir de 433°C a 445°C y de 705°C a 724°C , respectivamente, dependiendo de la magnitud de la deformación y la velocidad de calentamiento [42-45]. Este hecho es determinante en los objetivos de este trabajo ya que este tratamiento térmico podría desafiar la estabilidad de las tensiones residuales de compresión desarrolladas durante el granallado y su papel beneficioso sobre la resistencia a la fatiga. Para evaluar los efectos generados por los tratamientos térmicos en este trabajo, se sometieron las muestras a 700°C seleccionando dos tiempos de exposición: 2 minutos para provocar la reversión de la α' -martensita en γ -austenita, relajando parcialmente las tensiones residuales y 1 hora para provocar la relajación total de las mismas. Los resultados de las medidas de MFM revelaron la eficacia de estos tratamientos en la transformación de la fase α' -martensita a γ -austenita. Las consecuencias de la reversión de la fase α' en las propiedades mecánicas serán analizadas posteriormente.

Aparte de la reversión de la fase α' -martensita, se observa una evolución no homogénea de la microestructura durante el recocido. Después de 2 minutos, los granos submicrométricos en las zonas más cercanas a las superficies están ahora más definidos, menos deformados, lo que es consistente con una etapa inicial de restauración/recristalización que permite un mejor contraste cristalográfico. Después de 1h de recocido, hay que destacar el crecimiento de grano en las regiones que se encuentran a una distancia de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de la superficie. La gran cantidad de energía almacenada durante la deformación es la fuerza motriz para desencadenar los procesos de restauración y recristalización seguido del crecimiento de grano. Estos nuevos granos, de hasta $1\ \mu\text{m}$ de tamaño, son más grandes que los que se encuentran justo debajo, de 100 - 200 nm, pero aún muy pequeños en comparación con los granos de la aleación base, cuyo tamaño es $25\ \mu\text{m}$. Es evidente que los tratamientos térmicos no generan la recuperación total de la microestructura al estado inicial, como se deducía de la deformación calculada a partir de las medidas de DRX, Fig. 3.30, ya que mediante MEB aún se observan granos de tamaño submicrométrico deformados y maclas.

Los cambios observados mediante MEB y MFM explican la evolución de la deformación determinada mediante DRX, Fig. 3.30. La primera disminución, más brusca, de la deformación ($\Delta\epsilon \sim 1,1 \times 10^{-3}$) se debe a la restauración de parte de las dislocaciones en la transformación de la fase α' a γ y a cierta recrystalización de la microestructura. La segunda disminución, más leve ($\Delta\epsilon \sim 0,3 \times 10^{-3}$), es consecuencia de la restauración de más dislocaciones y de la transformación de la fase α' residual a la fase γ , además de por la recrystalización y crecimiento de algunos granos en las proximidades de las superficies. Sin embargo, algunos autores sostienen [44, 46] que de la reversión de la fase α' a γ , resulta un aumento de densidad de dislocaciones que podría dar lugar a un incremento de la dureza y la resistencia del material. Las características de la estructura de la γ -austenita revertida son una alta densidad de dislocaciones, junto con maclas y defectos de apilamiento, aunque tienden a desaparecer una vez que la transformación se ha completado [46]. Por tanto, la alta densidad de dislocaciones que permanecen en el 316 LVM granallado, después de los tratamientos térmicos, podría haber sido heredada parcialmente de la subestructura de los cristales α' , y las maclas que se observan podrían haber sido formadas en los primeros estadios de la recuperación de la austenita revertida [46].

La microestructura de la aleación de Ti6Al4V, por su parte, también experimenta cambios significativos después de los tratamientos térmicos. Como se detalló en el capítulo anterior, Fig. 3.38, el tamaño de grano de la fase α crece progresivamente en las regiones más cercanas a las superficies granalladas, llegando a alcanzar el del material de partida ($\sim 4 \mu\text{m}$) después de $710^\circ\text{C} / 2\text{h}$, y la fase β adquiere una morfología globular, lo que pone de manifiesto la recuperación de la microestructura al estado inicial.

4.1.3 Materiales procesadas con agua a alta presión

Como se explicó en la introducción, un procesado alternativo para crear superficies rugosas, evitando la contaminación superficial, consiste en impactar el material con un chorro de agua a alta presión sin partículas abrasivas. Cuando el procesado se realiza en el 316 LVM con una velocidad de avance del chorro más rápida (0,25 m/min) se consigue que sea menos severo que cuando se aplica una velocidad más lenta (0,15 m/min). Pero la mayor rugosidad obtenida con la velocidad más lenta ($R_a \approx 12 \mu\text{m}$) podría ser demasiado alta para su aplicación en implantes [1-3]. Para conseguir la rugosidad deseada se puede modificar también el solape entre las pasadas del chorro de agua. Así, comparando los resultados con los de un estudio preliminar, se observó que con menor velocidad (0,10 m/min) se alcanzaba la misma rugosidad cuando se utilizaba un solape menor entre pasadas (25%) [47]. Por tanto, es posible que empleando una velocidad mayor, acompañado de un aumento de solape, disminuya la rugosidad superficial, de manera que la conseguida en la primera pasada se vaya atenuando, debido a que el chorro de agua, al solapar al 50%, impacta más veces sobre la misma zona y la va alisando.

En el caso del Ti6Al4V, en lugar de la velocidad, se varió la presión (360 y 240 MPa), empleando también un solape del 50% y una velocidad de 0,05 m/min. Comparando los resultados con el del estudio preliminar [47], realizado con solape del 25%, en el que se obtuvo un valor de R_a en torno a

12 μm , en el presente trabajo, la rugosidad ha resultado menor ($R_a \sim 4,2 \mu\text{m}$). La explicación a este hecho coincide con la del caso del acero, referente a la atenuación de la rugosidad debido al mayor solape.

Hay que mencionar que no tiene mucho sentido comparar los resultados obtenidos con ambas aleaciones (316 LVM y Ti6Al4V), ya que como el objetivo es intentar conseguir niveles de rugosidad de interés clínico, cada material fue procesado con parámetros diferentes, adecuados según sus propiedades (resistencia, dureza, etc). Lo que sí es interesante comparar para un mismo material son los niveles de rugosidad, R_a , la variación de masa por unidad de área, M , y la variación de volumen, V , entre las muestras procesadas con agua y las granalladas, Tablas 4.4 y 4.5. Por un lado, las muestras granalladas con alúmina presentan niveles de rugosidad similares a las de las procesadas con agua con las condiciones más severas correspondientes a cada aleación. Por otro lado, las muestras granalladas con zircona presentan niveles de rugosidad similares a las procesadas con agua con las condiciones menos severas. Por último, dado que la pérdida de material es mayor en las muestras procesadas con agua, se deduce que su poder erosivo es mayor que el de las partículas cerámicas, en las condiciones estudiadas. No obstante, hay que tener en cuenta la ganancia de masa producida por la presencia de partículas incrustadas o adheridas sobre las muestras granalladas, que podrían estar falseando estos resultados.

Tabla 4.4 Comparación de los valores de R_a , M y V , entre las muestras de 316 LVM granalladas y procesadas con agua. (El signo negativo implica pérdida y el positivo ganancia).

316 LVM				
	SG-Alúmina	Agua - 360 MPa; 0,15 m/min	SG-Zircona	Agua - 360 MPa; 0,25 m/min
$R_a (\mu\text{m})$	$8,27 \pm 0,93$	$12,00 \pm 1,00$	$1,19 \pm 0,10$	$1,40 \pm 0,50$
$M (\text{g}/\text{cm}^2)$	$-1,00 \times 10^{-3}$	- 0,12	$+ 0,6 \times 10^{-3}$	- 0,002
$V (\text{cm}^3)$	$-0,95 \times 10^{-3}$	- 0,10	$+ 0,6 \times 10^{-3}$	- 0,002

Tabla 4.5 Comparación de los valores de R_a , M y V , entre las muestras de Ti6Al4V granalladas y procesadas con agua. (El signo negativo implica pérdida).

Ti6Al4V				
	SG-Alúmina	Agua - 360 MPa; 0,05 m/min	SG-Zircona	Agua - 240 MPa; 0,05 m/min
$R_a (\mu\text{m})$	$5,13 \pm 0,45$	$4,00 \pm 1,00$	$0,95 \pm 0,04$	$1,70 \pm 0,10$
$M (\text{g}/\text{cm}^2)$	$-0,70 \times 10^{-3}$	- 30×10^{-3}	$-0,07 \times 10^{-3}$	- $4,1 \times 10^{-3}$
$V (\text{cm}^3)$	$-1,18 \times 10^{-3}$	- 46×10^{-3}	$-0,11 \times 10^{-3}$	- $6,3 \times 10^{-3}$

Estos resultados indican que la rugosidad superficial y la pérdida de material dependen en gran medida de los parámetros de procesado, particularmente de la velocidad de avance del chorro de agua, de la presión y del grado de solape. En este sentido, es interesante mencionar los resultados para una aleación de Ti6Al4V obtenidos por Arola y col. [48] tratada también con chorro de agua sin partículas abrasivas. Estos autores obtuvieron valores de R_a y R_z alrededor de 2,5 y 15 μm , respectivamente, empleando presiones entre 140 y 280 MPa y velocidades de avance de 3,81 m/min, más de 2 órdenes de magnitud mayores que las aplicadas en el presente trabajo. Esto demuestra que independientemente del material empleado se puede esperar mucha menos rugosidad si se aumenta la velocidad de avance y/o se disminuye la presión.

Por otro lado, del análisis de las superficies obtenido mediante MEB se observa que la topografía, tanto del acero como de la aleación de titanio, sección 3.1.4, presenta diferencias respecto a la obtenida con partículas cerámicas debido a la diferente manera con la que impactan el agua y las partículas. Mientras que estas lo hacen de manera aleatoria, el chorro continuo de agua lo hace perpendicularmente a la superficie. Cuando el chorro de agua llega al punto final de su trayectoria, vuelve a hacer el recorrido en la misma dirección, pero en sentido opuesto, solapándose un 50% con la trayectoria de la pasada anterior. De esta manera, además de crearse una rugosidad aleatoria dentro de cada uno de los surcos, se crea un perfil con valles y crestas, que no presentan las superficies procesadas con partículas. Esta diferencia topográfica entre las muestras procesadas con agua y con partículas tiene consecuencias en las propiedades mecánicas, como se discutirá en la sección 4.3.

Con el fin de identificar alguna relación entre los efectos inducidos por el chorro de agua y el mecanismo de erosión, se estudiaron las secciones transversales mediante imágenes de electrones retrodispersados de MEB.

El análisis de las secciones del 316 LVM muestra que con la velocidad de avance más lenta se producen perfiles de superficies con oquedades y surcos más profundos que con la velocidad más rápida. Este hecho se explica porque la velocidad más lenta implica tiempos más largos de permanencia del chorro de agua impactando sobre el mismo punto de la superficie [49]. El análisis de la microestructura revela también que las muestras de acero procesadas con agua son cualitativamente bastante similares a las granalladas. Además, la zona de la sub-superficie con microestructura más deformada y ultrafina es prácticamente igual de profunda en las muestras tratadas con partículas que en las tratadas con agua (~ 15 y ~ 30 μm para los procesados más leves y más severos respectivamente). En la siguiente zona, sin embargo, el espesor afectado por el granallado es aproximadamente el doble que en las procesadas con agua. Esto indica que, con los parámetros aplicados en este estudio, el efecto del chorro de agua penetra menos en la sub-superficie del material. Aunque también hay que considerar que durante el tratamiento con agua la erosión superficial es mayor, habiéndose eliminado parte del material afectado. Esta microestructura es congruente con las publicadas para otros aceros sometidos al tratamiento con agua [50] y se explica teniendo en cuenta que los múltiples impactos de las gotas provocan un componente cíclico que contribuye al endurecimiento, fragilización y erosión de la superficie.

Por otro lado, en la misma aleación también se observan líneas finas en las zonas más próximas a las superficies que llegan a menores profundidades que en las granalladas, lo que indica que la deformación se produce por deslizamiento de dislocaciones, aumentando la densidad de planos de deslizamiento [51] y/o maclas [24-25] en las proximidades de las superficies, como ocurría en las muestras granalladas. Sin embargo, las medidas magnéticas mostraron una señal 100% paramagnética en el ciclo de histéresis, evidenciando la ausencia de α' -martensita, lo que es de sumo interés dados los conocidos problemas de corrosión y en el comportamiento mecánico que conlleva su presencia, además de las posibles complicaciones en su uso como implantes a la hora de realizar imágenes de RMN.

Por su parte, las imágenes MEB del Ti6Al4V no muestran cambios microestructurales, sólo se observan pequeñas grietas que alcanzan poca profundidad, Fig. 3.52. Una microestructura similar se encontró en un aluminio 1100 [52] y fue atribuido a la erosión superficial. Mochizuki y col. [53] y Hattori y col. [54], observaron en experimentos de cavitación realizados en Ti6Al4V con agua de mar, que el material eliminado corresponde a la fase β , de menor resistencia que la fase α . Esto indicaría que, en este caso, el mecanismo de erosión podría ser el mismo: eliminación de fase β seguido por desprendimiento de granos α y, por tanto, la región afectada por los cambios microestructurales debidos al procesado se habría eliminado.

Por último, mediante DRX se detectó la presencia de tensiones residuales de compresión tanto en el 316 LVM como en el Ti6Al4V, Tablas 3.14 y 3.16, y se observó que las muestras tratadas con el procesado más severo, presentan tensiones de menor magnitud que con el menos severo, contrariamente a lo que cabía esperar. Esto indica que con la velocidad más lenta, al permanecer el chorro de agua durante más tiempo sobre el mismo punto de la superficie, se produce mayor erosión, se desprende más material y se relajan parcialmente las tensiones. Así mismo, la mayor retirada de material producida con la presión superior, Tabla 4.5, llevaría asociada una mayor relajación de tensiones residuales.

4.1.4 Materiales procesadas con “laser peening”

Los valores de R_a alcanzados por las superficies procesadas con “laser peening” correlacionan bien con los obtenidos por otros autores [55-56] y muestran que a mayor densidad de pulsos se obtiene mayor rugosidad. Sin embargo, en relación con los materiales granallados o con agua a alta presión, Tablas 4.4 y 4.5, los procesados con “laser peening”, Tablas 4.6, son los que menor rugosidad superficial alcanzan. Estas diferencias podrían explicarse por los distintos mecanismos de erosión. Mientras que el granallado y el chorro de agua provocan una mezcla de micro-corte y forja, el procesado con “laser peening” da lugar a la ablación, generando superficies más homogéneas y sin contaminación de elementos extraños. La ablación con pulsos láser de nanosegundos se puede dividir en dos etapas en términos de mecanismos de eliminación de material: la etapa de vaporización de la superficie y la etapa de expansión hidrodinámica posterior (lo que resulta en la expulsión de vapor y/o de la mezcla líquido-vapor). La nucleación y el crecimiento de burbujas homogéneas (explosión de fase) también pueden tener lugar durante estas dos etapas, lo que depende en gran parte de la medida en la que el material objetivo es sobrecalentado. Para pulsos de láser de baja intensidad, se produce sólo la primera etapa, mientras que para pulsos de muy alta intensidad, como es este caso, la segunda etapa puede dominar sobre la primera [57].

Por otro lado, la presencia de gotitas en las superficies, observadas al MEB, indica que el procesado con “laser peening” puede ir acompañado de fusión [58-59]. Independientemente de que la fusión pueda empezar como consecuencia de factores tales como la presencia de elementos con distintos puntos de fusión o de algún tipo de defecto, es bien conocido que la densidad de potencia requerida para fundir la superficie de la mayoría de los metales está en el orden de 10^5 W cm^{-2} [60],

lo que es consistente con la densidad de potencia aplicada en este trabajo (3 GW cm^{-2}). De modo que después del rápido calentamiento y la fusión, acompañados por una alta presión del plasma, el metal fundido se desplaza desde el área tratada hacia la periferia donde, debido a un enfriamiento rápido, se solidifica, tal y como se observó al MEB, Fig. 3.54. Este hecho, junto con el efecto del solapamiento de áreas tratadas consecutivamente, traen consigo un aumento de la rugosidad superficial [58].

La cantidad de material eliminado debido a la ablación que genera el láser es mayor cuanto mayor es el número de pulsos aplicados y, para la misma densidad de pulsos, similar en los dos materiales, Tabla 4.6. Esta pérdida es menor que la que se produce con el tratamiento con agua, y es de esperar que también lo sea en comparación con las granalladas, Tablas 4.4 y 4.5, teniendo en cuenta que algunos fragmentos de partículas cerámicas quedan incrustados en las superficies, lo que estaría falseando las medidas.

Tabla 4.6 Comparación de los valores de R_a y V , entre las muestras de 316 LVM y Ti6Al4V (signo -: pérdida)

Pulsos cm^{-2}	R_a (μm)		V (cm^3)	
	316 LVM	Ti6Al4V	316 LVM	Ti6Al4V
421	$0,13 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$- 0,25 \times 10^{-3}$	$- 0,22 \times 10^{-3}$
2524	$0,31 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,12$	$- 1,02 \times 10^{-3}$	$- 1,02 \times 10^{-3}$

Por otro lado, debido a la presión y la temperatura a las que son sometidas las superficies de los metales durante el procesado de “laser peening”, la química de la superficie se modifica como consecuencia de la difusión termo-química. Así, coincidiendo con otros estudios, en las muestras procesadas se generan capas de óxido, lo que se manifiesta en un cambio de coloración hacia un tono grisáceo, en el 316 LVM [56], y azulado en el Ti6Al4V [61-65]. El análisis de las superficies mediante MEB permite observar, además, la presencia de micro-agrietamiento y micro-porosidad, frecuentes en estas capas de óxido, que contribuyen al aumento de la rugosidad [56, 66-67]. En ambas aleaciones, la oxidación puede haber ocurrido debido a la vaporización del agua empleada como medio confinante y la absorción de oxígeno por el material fundido [60], ya que los elementos presentes en los materiales tratados (en especial, el hierro y el cromo, en el 316 LVM, y el titanio y el aluminio, en el Ti6Al4V), tienen una alta afinidad por el oxígeno. El tipo de óxido formado depende de la temperatura local alcanzada durante el procesado con láser y de la velocidad de enfriamiento posterior que, a su vez, depende de la temperatura a la que se encuentra la aleación.

En este sentido, en el 316 LVM el láser modifica los perfiles de oxígeno, hierro y cromo en la superficie resultando en la formación del óxido FeCr_2O_4 (cromita), que fue detectado por DRX. Además, los resultados de XPS ponen de manifiesto la posible presencia de otros óxidos, tales como Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 y FeOOH , así como Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o bien confirman la presencia del FeCr_2O_4 . Así mismo, se detectó un pico menos intenso de Cr^{6+} , por lo que podría haberse formado algo de CrO_3 , que es un óxido no deseable, debido a que los compuestos de cromo en el estado de oxidación +6 son muy oxidantes y carcinógenos [68]. También se detectaron pequeños porcentajes atómicos de níquel y molibdeno.

En la Fig. 4.2 se muestra la fracción catiónica de hierro, cromo, níquel, manganeso y molibdeno en la capa exterior. A efectos comparativos se ha añadido la fracción catiónica de los elementos presentes en las muestras de acero granalladas con partículas de zircona y alúmina con tratamiento térmico de 700°C / 2 min. Se observa cómo la composición de la capa exterior cambia según el tipo de tratamiento. Así, en la muestra procesada con “laser penning” la composición de la capa viene dada mayoritariamente por óxidos de hierro, observándose también la existencia de óxidos de cromo, níquel y molibdeno. En el caso de las muestras granalladas disminuye la proporción de hierro y aumenta la de cromo, observándose además la presencia de los óxidos de manganeso pero nada de níquel. Estas diferencias se explican por los distintos tratamientos de oxidación realizados. Mientras las muestras granalladas se someten a un tratamiento térmico convencional (700°C / 2min en horno y enfriamiento al aire), con el láser las superficies alcanzan temperaturas de miles de grados centígrados, en tiempos de nanosegundos, que se funden y solidifican por enfriamiento rápido en el medio acuoso. De esta manera, cada elemento aleante se oxida con distintas velocidades en función de la temperatura y tiempos aplicados. De especial relevancia es el contenido en níquel en las muestras procesadas con láser, debido a su conocido potencial alergénico.

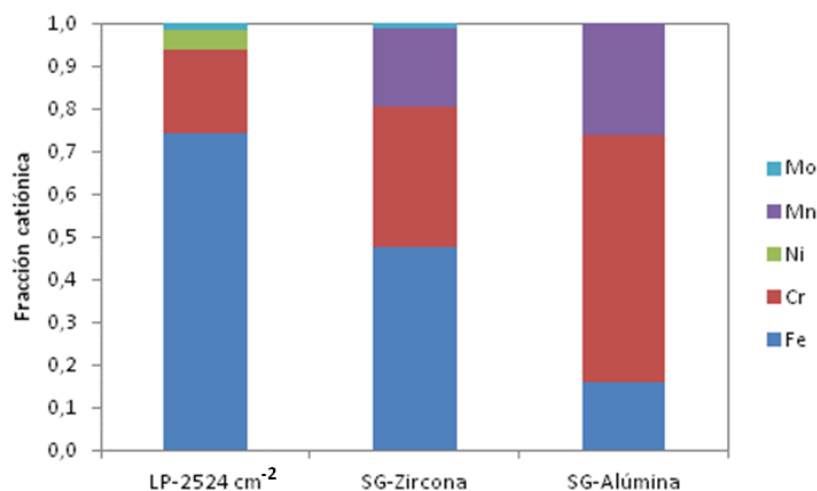


Fig. 4.2 Fracción catiónica de Fe, Cr, Ni, Mn y Mo para las tres muestras de acero analizadas.

En el caso del Ti6Al4V, mediante DRX se detectó el óxido de titanio, TiO, que es metaestable. Su presencia se explica por la alta temperatura local alcanzada durante el procesado con láser y el enfriamiento rápido debido a la baja temperatura a la que se encuentra el sustrato [60, 69]. Además, en la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos se observó un pequeño porcentaje de TiO₂, tipo rutilo, que se confirmó mediante XPS. Con esta técnica se identificó también la presencia de aluminio, indicando la posible formación de un óxido tipo Al₂O₃ o un óxido mixto de aluminio y titanio, en la capa más externa.

En cuanto a la deformación superficial determinada mediante DRX, se observó que las muestras del 316 LVM experimentan un aumento muy pequeño respecto a la pulida, algo más acusado en el caso de la procesada con la mayor densidad de pulsos, Fig. 3.57. Sin embargo, en el caso de la

aleación de titanio, Fig. 3.72, el aumento de la deformación de la fase mayoritaria α , respecto a la muestra pulida es mayor, siendo similar entre las procesadas con las dos densidades de pulsos. A efectos comparativos, en la Fig. 4.3 se representan gráficamente los niveles de deformación de las muestras pulidas, granalladas y procesadas con “laser peening” de ambos materiales. La deformación obtenida en la aleación de titanio (fase α) es mayor que en el acero, pero hay que tener en cuenta el espesor medido (menor en el Ti6Al4V) y que se tiene un gradiente de deformación en profundidad y no una deformación homogénea, siendo el valor de la deformación el promedio en un espesor determinado. Para hacer una valoración más detallada de la deformación generada por el procesado con “laser peening” se realizó el estudio de las secciones transversales mediante MEB, que se discute a continuación.

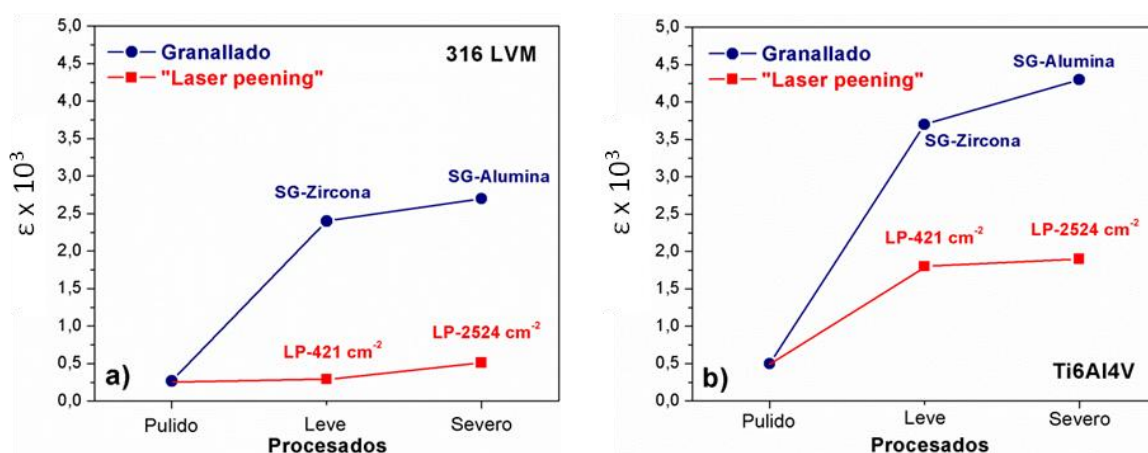


Fig. 4.3 Deformación del (a) 316 LVM y (b) Ti6Al4V (fase α), en las muestras pulidas, granalladas y procesadas con “laser peening”.

Como se mostró en el capítulo de resultados, la observación mediante MEB de las secciones transversales de las aleaciones procesadas con “laser peening” no evidencia cambios tan significativos como en el caso de las muestras granalladas o procesadas con agua. En el 316 LVM, Fig. 3.65, sólo se observa una zona afectada en las cercanías de las superficies con un espesor de aproximadamente 1 μm , que correspondería a la región más deformada y que es consistente con la pequeña deformación determinada mediante DRX. En cambio, en la aleación de titanio, Fig. 3.74 y 3.75, no se aprecia una región deformada, a pesar de que las medidas de DRX indican un aumento de la deformación superficial. Esto puede deberse a: 1) que la deformación que se produce es muy superficial y, por tanto, en la sección transversal no se aprecian cambios, 2) que el tipo de deformación generada no es visible mediante MEB, para lo cual se tendrían que analizar las muestras mediante otras técnicas. Por ejemplo, Rozmus y col. [59] observaron, mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), un aumento de la densidad de dislocaciones y la transformación de fase β a α' -martensita, debido al enfriamiento rápido después del procesado con láser, en espesores de 1-3 μm , y Carreón y col. [70] observaron cambios en la textura, asociados a la deformación.

Así mismo, es conocido que el procesado de “laser peening” induce menos deformación plástica que otros procesos de modificación superficial [71], debido a que los mecanismos de deformación

son diferentes. Mientras las técnicas de granallado y agua a alta presión son procesos de trabajo en frío, la técnica de “laser peening” produce muy poco trabajo en frío debido a las altas velocidades de deformación que se alcanzan ($\geq 10^6 \text{ s}^{-1}$), ya que es un procesado basado en la propagación de ondas de presión [72].

Por otro lado, en la aleación de titanio, Fig. 3.74 y 3.75, se observó una zona de $\sim 400 \text{ nm}$ de profundidad afectada por el comportamiento térmico del láser, que se evidencia por la formación de la capa de óxido, principalmente TiO . Bajo esta zona, en la muestra procesada con la menor densidad de pulsos se produce la difusión de oxígeno, que provocaría un aumento de la resistencia pero una disminución de la ductilidad, favoreciendo la propagación de las grietas hacia el interior. Sin embargo, con la mayor densidad de pulsos no se aprecia difusión de oxígeno, lo que se explica porque un aumento del número de pulsos ocasiona una mayor pérdida de material, lo que implica un consumo de la capa de óxido formada y la subsiguiente reoxidación a través de la difusión de oxígeno en la capa inicial, que actúa como “capa de sacrificio”. La ausencia de una zona enriquecida en oxígeno debajo de la nueva capa de óxido es compatible con una aproximación al equilibrio químico debajo de la intercara óxido/metal como consecuencia del aumento del tiempo de oxidación. Adicionalmente, mediante XPS se observa la formación de una pequeña cantidad de TiO_2 , termodinámicamente estable [73]. La menor concentración de oxígeno debajo de la nueva capa de óxido aumenta la ductilidad e inhibe el agrietamiento durante el enfriamiento.

Al contrario de lo esperado, como se vio en el capítulo de resultados, el procesado de “laser peening” con las condiciones empleadas en este trabajo, da lugar a tensiones residuales de tracción en las superficies, en vez de compresión. Esto podría estar relacionado con la propagación de calor, debido a la alta temperatura que alcanza el plasma ($10.000 - 20.000 \text{ K}$), y a la corta duración de los pulsos (10 ns), provocando la relajación térmica de las tensiones residuales [60, 74]. Este resultado es concordante con los encontrados en la literatura en los casos en los que se realiza el procesado de “laser peening” sin el empleo de capas ablativas, tal y como demuestran Peyre y col. [56] en sus investigaciones en un acero 316 LVM. También es coherente con los resultados de un estudio de Rozmus y col. [59] en el que, aun con el empleo de dichas capas, las condiciones de procesado conducen a un proceso termo-mecánico que da como resultado tensiones residuales de compresión en un Ti6Al4V a $1,6 \text{ }\mu\text{m}$ de profundidad, pero de tracción en espesores de tan solo 5 y $7 \text{ }\mu\text{m}$. Generalmente, las capas ablativas absorben gran parte de la radiación evitando los efectos térmicos del láser y la ablación directa del material, pero los parámetros de procesado también juegan un papel importante. En el presente trabajo se desestimó el empleo de este tipo de capas debido a la aplicación en implantes quirúrgicos, ya que suelen ser pinturas negras o láminas de aluminio que pueden generar problemas de toxicidad en el organismo. Debido a que el material recibe toda la radiación, se produce la propagación de calor y, por tanto, las tensiones de compresión generadas en el primer impacto se relajarían, generándose un estado de tracción en la superficie.

No obstante, las tensiones residuales de tracción deben estar compensadas con tensiones de compresión en el interior del material, tal y como demostraron Peyre y col. [56]. Por esta razón se realizaron medidas de tensiones residuales en profundidad en el 316 LVM, mediante DRX empleando la técnica del decapado químico. Se observó una disminución de las tensiones con la

profundidad hasta llegar a cero en la zona hasta la cual se pudo medir, entre 32 y 35 μm . Estos resultados indican que es posible que a mayor profundidad, el material se encuentre en compresión, lo que se comprobará próximamente mediante radiación sincrotrón.

4.2 MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

El análisis de las medidas de PTE ha permitido ampliar el estudio microestructural realizado mediante MEB, MFM y DRX, de una manera global y cualitativa, pudiendo separar, en cierta medida, las contribuciones de los defectos microestructurales al PTE (S) y las tensiones residuales a la señal de densidad de flujo magnético (B).

4.2.1 Materiales granallados sin y con tratamientos térmicos

4.2.1.1 ACERO 316 LVM

Método de punta caliente

Está demostrado que el valor del PTE disminuye con la deformación en los aceros [75-76]. Esto se debe a que los defectos microestructurales como dislocaciones, vacantes, fronteras de grano, etc., afectan a las propiedades del transporte eléctrico. Por ejemplo, en un estudio realizado en una aleación Fe-Al-N laminada en frío hasta una reducción de espesor (R) del 70% [77], se observó una disminución lineal del PTE en función de R , y esta se relacionó con el aumento de la densidad de dislocaciones. En dicho estudio, el PTE varió de 1,83 $\mu\text{V/K}$ antes del laminado hasta 1,55 $\mu\text{V/K}$ para $R = 70\%$. Así mismo, en el presente trabajo, el descenso del PTE observado en la Fig. 3.84a, se puede relacionar con la deformación plástica que provocan las partículas de granallado en las superficies del 316 LVM, que en gran parte se debe al aumento de la densidad de dislocaciones, lo que concuerda con un estudio previo [78]. Además, mediante DRX se comprobó que las muestras granalladas con alúmina presentan una deformación superficial ($\epsilon \sim 2,7 \times 10^{-3}$) ligeramente mayor que con zircona ($\epsilon \sim 2,4 \times 10^{-3}$), lo que es consistente con la mayor disminución del PTE de la SG-Alúmina. La gráfica de la Fig. 4.4 representa la influencia de la deformación en el PTE, donde los puntos corresponden a los valores experimentales para el 316 LVM pulido y granallado. Se observa que la diferencia de la deformación superficial entre ambas muestras no es tan acusada como para justificar la disminución mucho más elevada del PTE en la SG-Alúmina. Esto podría deberse a la falta de correlación entre el espesor medido mediante DRX ($< 10 \mu\text{m}$), donde la deformación es muy similar con ambos tipos de partículas, y el espesor medido con la técnica de poder termoelectrónico, que sería mayor, abarcando la zona donde se produce el gradiente de deformación, el cual alcanza mayores profundidades en la SG-Alúmina que en la SG-Zircona. Por esta razón, tampoco se puede ajustar linealmente la gráfica S vs. ϵ , tal como hacen otros autores [77, 79] que obtienen materiales con deformaciones homogéneas en todo su volumen.

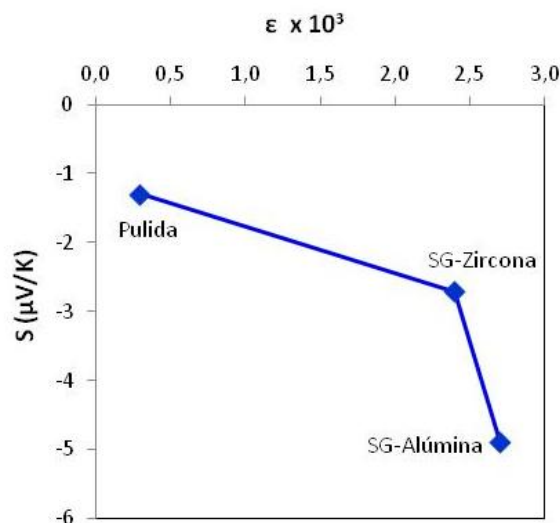


Fig. 4.4 Evolución del PTE (S) con la deformación superficial (ϵ), medida por DRX, en el 316 LVM granallado

Otra explicación a la diferencia del PTE entre ambas muestras podría estar relacionada con la presencia de partículas de alúmina y zircona en las superficies, no conductoras y con distinta composición que la del material base. Estas partículas, que se encuentran en mayor proporción en la SG-Alúmina, actuarían como barreras al paso de la corriente eléctrica, disminuyendo el PTE.

Adicionalmente, la deformación producida en el proceso de granallado induce la formación de α' -martensita. Algunos autores [75-76] afirman que la transformación de α' -martensita a γ -austenita aumenta el PTE debido a la disminución de dislocaciones producida en el proceso de transformación [75]. De la misma manera, la transformación de γ -austenita a α' -martensita inducida por deformación durante el granallado disminuye el PTE, ya que lleva asociada un aumento de la densidad de dislocaciones [80]. Este aumento y el producido por el mecanismo de deslizamiento son aditivos, y ambos contribuyen al valor de la deformación determinado mediante DRX, así como a la señal de PTE.

Como se ha visto, el granallado, además de producir un aumento de la deformación, provoca un afinamiento de la microestructura. El análisis de las secciones transversales mediante MEB reveló un tamaño de grano de aproximadamente 100 nm en las zonas más cercanas a las superficies que aumenta con la profundidad hasta alcanzar el tamaño de la aleación base de $\sim 25 \mu m$. Es conocido que el tamaño de grano afecta al PTE debido al aumento de las fronteras de grano que da lugar a un menor movimiento de los electrones de conducción [81]. Sin embargo, diversos estudios demuestran que su influencia es menor a la de otros efectos, tales como la presencia de soluto (precipitación y procesos de disolución) y de dislocaciones (deformación y restauración) [82-83]. Además, estudios realizados en un acero inoxidable austenítico AISI 304 demuestran que existe un umbral en torno a las 50 μm por debajo del cual el PTE no es sensible a las variaciones en el tamaño de grano [83], al menos en presencia de otros parámetros.

Por otro lado, se observó la presencia de maclas inducidas por deformación. Debido a que las maclas también son fronteras para el movimiento de las dislocaciones, es posible que afecten al

PTE. Estudios recientes demuestran que las fronteras de maclas son una fuente adicional de dispersión de fonones [84-85]. Por tanto, en este trabajo la señal de PTE de las muestras de acero granalladas podría estar afectada por la presencia de maclas además de por el aumento de la densidad de dislocaciones debido al mecanismo de deslizamiento y la transformación martensítica, así como, probablemente, por la presencia de partículas cerámicas, no conductoras, incrustadas en las superficies.

Los tratamientos térmicos, además de revertir la fase α' -martensita, inician un mecanismo de restauración y recrystalización de la microestructura. La disminución de dislocaciones durante estos procesos conducen a un aumento del PTE [75, 83], de modo que cuando el material esté totalmente recrystalizado, el PTE será igual al del material antes de la deformación [86]. Las muestras granalladas experimentan un aumento del PTE después de los tratamientos térmicos lo que indica la disminución de dislocaciones debida, por un lado, a la restauración y recrystalización parcial y, por otro lado, a la reversión de α' -martensita a γ -austenita. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en un estudio previo [78].

En la Fig. 4.5 se representa la evolución del PTE con el nivel de deformación superficial que resulta después de los tratamientos térmicos, tanto en las muestras granalladas con partículas de zircona como de alúmina. Con fines comparativos se han incluido las muestras no tratadas térmicamente y la pulida.

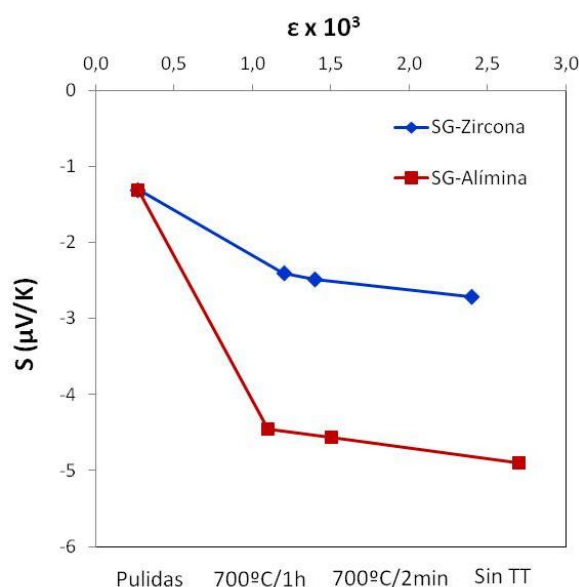


Fig. 4.5 Evolución del PTE (S) con la deformación superficial (ϵ) en el 316 LVM pulido y granallado (sin y con tratamiento térmico (TT)).

En ambos casos se observa un aumento del PTE con la disminución de la deformación superficial. Este aumento es proporcional en ambas muestras, ya que los niveles de deformación calculados mediante DRX corresponden a espesores menores que los que recogen las medidas de PTE, por lo

que para valores de ε similares, la SG-Alúmina presenta valores de PTE inferiores a los de la SG-Zircona, tanto antes como después de los tratamientos térmicos.

Conviene resaltar que la ausencia de diferencias en el PTE entre las muestras pulidas sin y con tratamientos térmicos, Fig. 3.84a, descarta el efecto de la capa de óxido, no conductora, que se forma como consecuencia de dichos tratamientos.

Es de especial interés mencionar que después de 1 hora de tratamiento a 700°C los valores de PTE de las muestras granalladas no alcanzan los de la muestra pulida. Esto es debido a que la microestructura no recupera el estado inicial en ningún caso, como se demostró con el cálculo de la deformación superficial mediante DRX y con las observaciones de la microestructura al MEB en la que se aprecian maclas de deformación y un tamaño de grano aún muy pequeño, Fig. 3.3.1. Además, no se espera un aumento del valor del PTE debido al crecimiento observado de algunos granos recrystalizados en las proximidades de las superficies hasta un diámetro máximo de 1 μm , ya que en el acero 316 LVM podría existir un umbral por debajo del cual el PTE no sería sensible a la variación del tamaño de grano [83]. Por otro lado, la presencia de partículas de granallado, no conductoras y con distinta composición, incrustadas en las superficies podría contribuir también a la menor señal de PTE de las muestras procesadas después de los tratamientos térmicos, en comparación con la señal de PTE de la pulida.

Método magnético

La densidad de flujo magnético (B), asociada a la diferencia de potencial que se produce al aplicar un gradiente térmico a un material metálico, está relacionada con la presencia de tensiones residuales [87-90] generadas en los procesos de deformación, siendo este método más sensible a dichas tensiones que a otros parámetros microestructurales [88-89].

Como se vio en la Fig. 3.84b, las muestras granalladas presentan señales de densidad de flujo magnético similares a las del material pulido, lo que se contradice con los cambios microestructurales observados en el material y con el desarrollo de elevadas tensiones residuales de compresión. La falta de un aumento del valor de B se asocia a la presencia de α' -martensita que, debido a su comportamiento ferromagnético, inhibe la detección del campo magnético producido por las corrientes termoelectricas alrededor de la zona afectada por el granallado [78, 91]. Esto se demuestra después del primer tratamiento térmico (700°C / 2min) que se realizó para revertir la fase α' -martensita a γ -austenita. Esta fase es paramagnética, por lo que no inhibe el campo magnético, observándose un aumento de B después de realizar dicho tratamiento. Esta señal de B se relaciona con los defectos microestructurales remanentes que, como ya se ha mencionado, son las dislocaciones, las maclas y las fronteras de grano, y también se relaciona con la presencia de tensiones residuales que se habrían relajado ligeramente después del tratamiento térmico [90].

Tras someter las muestras granalladas a 700°C durante 1 hora, el valor de B es prácticamente idéntico al de la muestra pulida empleada como referencia. Sabiendo que después de este tratamiento térmico permanecen parte de los defectos microestructurales producidos por los

procesos de granallado (dislocaciones / maclas / fronteras de grano), la disminución del valor de B hasta los niveles de las pulidas solo puede ser debida a la relajación total de tensiones residuales, concordando con los resultados de otros autores [88, 90]. Esto pone de manifiesto también que la señal de B obtenida después del primer tratamiento térmico no está relacionada con los defectos microestructurales, sino que sólo se debe a la presencia de tensiones residuales que, en este caso, son de compresión.

Por otro lado, la disminución de B con el segundo tratamiento térmico hasta el nivel de la muestra pulida evidencia que la presencia de partículas de alúmina y zircona en las superficies y las capas de óxido, no conductoras, no afectan al valor de B . Esta última característica también se pone de manifiesto por la ausencia de una variación de B después de someter la muestra pulida a los tratamientos térmicos.

4.2.1.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Método de punta caliente

En este caso, igual que en el acero, se produjo una disminución del PTE con los procesos de granallado debido al aumento de la deformación superficial, lo que es coherente con estudios previos realizados en la misma aleación [92]. En la Fig. 4.6, se representa la evolución del PTE con la deformación superficial. Con fines comparativos se ha añadido la del 316 LVM. Obviamente, cada material de partida presenta su propio valor de PTE absoluto, que se toma como referencia.

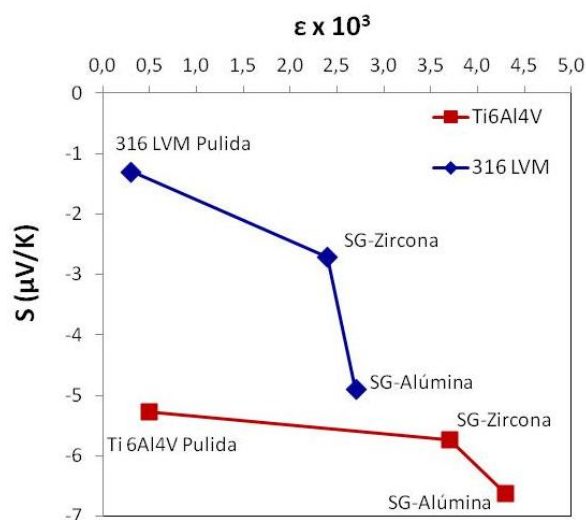


Fig. 4.6 Evolución del PTE (S) con la deformación superficial (ϵ) en el Ti6Al4V granallado. A efectos comparativos se ha añadido la del 316 LVM.

Igual que en el acero, la disminución del PTE es más acusada cuando se procesa con partículas de alúmina que de zircona, lo que se relaciona con la mayor deformación superficial y con el mayor gradiente en profundidad. Sin embargo, comparando ambas aleaciones, se observa que, a pesar de que el aumento de ϵ es mayor en el Ti6Al4V, la disminución de S es menor. Esto es debido a que

en la aleación de titanio, el mecanismo de deformación se produce sólo por deslizamiento de dislocaciones acompañado por un afino de los granos de la fase α y un cambio de morfología de la fase β . En este caso, no se observaron maclas ni otras fases inducidas por deformación, como en el 316 LVM, que pudieran contribuir a una disminución mayor del PTE. Además, la contaminación con partículas en el Ti6Al4V es bastante mayor que en el 316 LVM, por lo que si estas influyesen en el PTE, se esperaría una disminución de S mayor. Esto indica que las partículas no afectan al PTE, lo que también ocurriría en el 316 LVM, donde las contribuciones al PTE serían: el aumento de la densidad de dislocaciones por deslizamiento y transformación martensítica y, posiblemente, la presencia de maclas, mientras que en el Ti6Al4V la única contribución a la señal de PTE sería el aumento de la densidad de dislocaciones debido al mecanismo de deslizamiento.

Es importante mencionar que la muestra de Ti6Al4V pulida, empleada como referencia, experimenta un incremento en el valor de PTE después de los tratamientos térmicos, Fig. 3.84c, que se podría relacionar con la disminución de dislocaciones previamente introducidas durante el laminado de los materiales y/o el pulido de las muestras [92]. En principio se descarta una relación con el óxido formado en la superficie, dado el análisis de los resultados que se hizo en relación al 316 LVM, en el que se concluyó que la capa de óxido no afecta al PTE.

En la Fig. 3.84c se observa que el valor de PTE de las muestras granalladas aumenta con el incremento de la temperatura de recocido. Como se vio en la Fig. 3.38, después del primer tratamiento térmico (595°C / 1h) la microestructura de las muestras granalladas comienza a experimentar un proceso de recuperación y recrystalización, lo que podría explicar el aumento del valor del PTE [75, 83]. Después del segundo tratamiento (710°C / 2h) se observó un aumento del tamaño de los granos de la fase α , que alcanzan el del material de partida ($\sim 4 \mu\text{m}$) en las regiones más cercanas a las superficies, y la fase β cambia de morfología haciéndose más globular, lo que explicaría que el PTE siga aumentando [75, 83]. Sin embargo, el PTE no alcanza el valor del material pulido con el mismo tratamiento térmico, lo que indicaría la permanencia de parte de las dislocaciones generadas durante el granallado. En este caso no se han representado gráficamente los valores de PTE frente a la deformación, ya que debido a la presencia de la capa de óxido no fue posible determinar la deformación mediante DRX en las muestras tratadas térmicamente, como se explicó en el capítulo anterior.

Método magnético

El análisis de los valores de densidad de flujo magnético, Fig. 3.84d, reveló un aumento significativo de B después del proceso de granallado, mayor en la SG-Alúmina que en la SG-Zircona. La densidad de flujo disminuye gradualmente con los tratamientos térmicos y después de 710°C / 2h alcanza un valor similar al de la condición pulida con el mismo tratamiento térmico. Esta característica confirma, igual que en el acero, que el método magnético de poder termoeléctrico no es sensible a los defectos microestructurales remanentes. Por lo tanto, la disminución de B se relaciona solo con la relajación de las tensiones residuales [92-93] y el valor de B de las muestras granalladas antes de los tratamientos térmicos se asocia a la presencia de tensiones residuales de compresión, medidas mediante DRX.

Así mismo, igual que en el acero, la disminución de B con el segundo tratamiento térmico hasta el nivel de la muestra pulida pone de manifiesto que la presencia de partículas y de las capas de óxido no afectan a B .

Por último, hay que mencionar que la disminución de la densidad de flujo magnético que experimenta la muestra pulida después de los tratamientos térmicos, indica la relajación de las tensiones residuales introducidas previamente durante el laminado del material y/o el pulido de las muestras, confirmando además que el aumento de PTE, medido con la técnica de punta caliente, corresponde principalmente a la disminución de dislocaciones.

4.2.2 Materiales procesados con agua a alta presión

4.2.2.1 ACERO 316 LVM

Método de punta caliente

Sabiendo que la deformación del acero 316 LVM procesado con agua se debe a un mecanismo de deslizamiento de dislocaciones y de formación de maclas, acompañado de un afino de grano, y que el procesado no induce la formación de α' -martensita, los valores de PTE obtenidos en estas muestras se atribuyen solamente al aumento de la densidad de dislocaciones y, probablemente, a la presencia de maclas, ya que como se ha mencionado anteriormente, en presencia de otros parámetros, el efecto del tamaño de grano en el acero 316 LVM sería despreciable. Las observaciones de la microestructura de estos materiales, Fig. 3.45, ponen de manifiesto que la zona afectada por el procesado alcanza mayor profundidad en las muestras tratadas con la velocidad más lenta, lo que se correlaciona bien con los menores valores de PTE encontrados en las mismas, Fig. 3.85a.

Método magnético

Puesto que las muestras procesadas con ambas velocidades desarrollan tensiones residuales de compresión, el aumento de B respecto de la muestra de referencia, Fig. 3.85b, se atribuye a la presencia de dichas tensiones residuales. Hay que mencionar que la magnitud de las tensiones (en valor absoluto) es mayor en las muestras procesadas con la mayor velocidad de avance del chorro de agua (-401 MPa), menos severo, que con la menor velocidad (-236 MPa). No obstante, los valores de B no difieren demasiado, pero hay que tener en cuenta que la profundidad a la que se mide con el método magnético no se puede determinar y no tiene por qué ser exactamente la misma que a la que se miden las tensiones residuales mediante DRX (5-10 μm). Además, hay que considerar la distribución de dichas tensiones en profundidad, que se determinará próximamente mediante radiación sincrotrón, y variará en función de las condiciones de procesado.

4.2.2.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Método de punta caliente

Como se analizó en la sección anterior, las imágenes de MEB de las secciones transversales de la aleación de titanio procesada con agua no revelan cambios microestructurales en la sub-superficie, lo que no significa que el material no haya sido afectado por el procesado. De hecho, una evidencia de que el chorro de agua sí afecta es la generación de tensiones residuales de compresión, y la disminución del PTE se relaciona con el aumento de la deformación a la que están asociadas dichas tensiones. De manera que los valores de PTE indican que con la mayor presión del agua (360 MPa) se induce mayor deformación que con la menor presión (240 MPa), Fig. 3.85c.

Método magnético

El aumento de B respecto del material sin procesar, Fig. 3.85d, se relaciona con la generación de tensiones residuales de compresión que, en el caso de la muestra procesada con la mayor presión es de -410 MPa y con la presión menor es de -612 MPa. Es decir, que cuanto más severo es el procesado menor es la magnitud de las tensiones residuales (en valor absoluto), como ocurría en el caso del acero. Si se relacionan los valores de B con los correspondientes a las tensiones residuales, se observa que cuando la magnitud de la tensión es mayor el valor de B es menor y viceversa, aunque en esta relación se tendría que tener en cuenta la distribución de las tensiones en profundidad y el espesor de muestra analizado.

4.2.3 Materiales procesados con “laser peening”

4.2.3.1 ACERO 316 LVM

Método de punta caliente

Las medidas de DRX en las muestras de acero procesadas con las dos densidades de pulsos del láser (421 y 2524 pulsos cm^{-2}) mostraron niveles de deformación superficial inferiores a los de las muestras granalladas, Fig. 4.3a. Mediante MEB, además, se observó una zona afectada por el láser de solo $\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor, frente a ~ 100 y $\sim 200 \mu\text{m}$ en la SG-Zircona y la SG-Alúmina, respectivamente. En la Fig. 4.7 se representa la evolución del PTE con la deformación en las muestras de acero procesadas con láser y se compara con las procesadas con partículas de granallado.

Se observa que para valores de ε muy pequeños el PTE disminuye considerablemente en el 316 LVM tratado con “laser peening”, por lo que los defectos microestructurales generados por este procesado tienen mayor influencia en el PTE que los generados durante el granallado. Esto indica que, además del ligero aumento de la densidad de dislocaciones debido a la pequeña deformación inducida por el láser, existen otros factores que afectan a la señal de PTE, que no se han

identificado mediante MEB, MFM o DRX. Entre los cambios microestructurales que se pueden presentar en aceros procesados con láser y que pueden afectar al PTE, se ha encontrado en la literatura la formación de aglomerados o pequeños precipitados de carburos, debido al efecto térmico, observados mediante MET [94], que pueden inducir alteraciones elásticas y electrónicas en la red [79, 82]. Otro factor que podría afectar al PTE es un cambio en la textura del material. Solo los materiales no cúbicos tales como las aleaciones de titanio exhiben anisotropía cristalográfica, aunque una anisotropía morfológica mucho más débil podría también exhibirse en materiales cúbicos texturizados [89]. Así, si el procesamiento con láser genera un cambio de textura en el 316 LVM, la conductividad eléctrica podría disminuir y el PTE también disminuiría [95-96]. Por otro lado, al ser la expansión hidrodinámica producida durante el procesamiento con “laser peening” un factor diferenciador entre este y los procesados de granallado y agua a alta presión, es posible que se produzca algún efecto relacionado con dicha expansión que pudiera afectar al PTE y que no se detecte mediante las técnicas convencionales empleadas en este trabajo, por lo que este aspecto requiere más investigación.

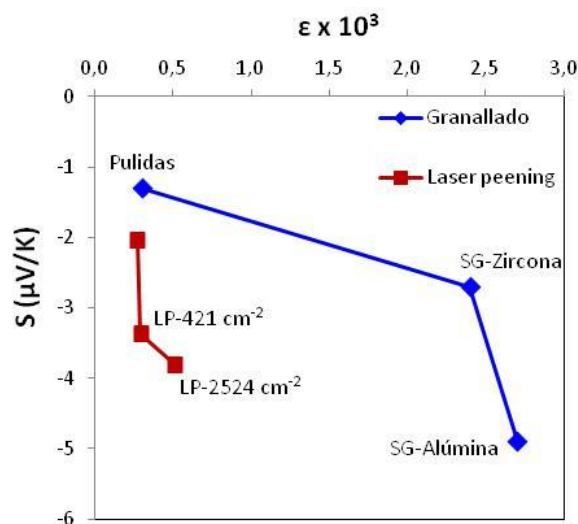


Fig. 4.7 Evolución del PTE (S) con la deformación superficial (ϵ) en el 316 LVM con “laser peening”. A efectos comparativos se ha añadido la del 316 LVM granallado.

Por otra parte, la disminución de PTE es mayor en la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos, lo que indica que la deformación u otros factores asociados son más acusados y/o alcanzan mayor profundidad cuando la densidad de pulsos es mayor.

Método magnético

Si se representan los valores de B de las muestras procesadas con “laser peening” en función de la densidad de pulsos del láser y se compara con los valores obtenidos en las muestras granalladas con tratamiento de $700^\circ C / 2min$, y con los de las muestras procesadas con agua, Fig. 4.8, se observa que el aumento de B es menor en las muestras procesadas con “laser peening”. Estas últimas no presentan tensiones residuales de compresión en las superficies sino de tracción, a diferencia de las

granalladas y procesadas con agua, lo que podría explicar la diferencia entre los valores de B obtenidos para los distintos tipos de procesados.

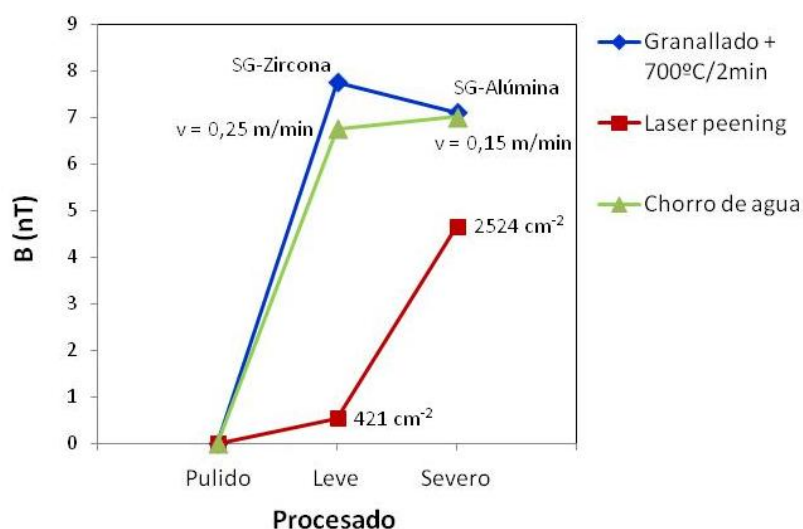


Fig. 4.8 Evolución de la densidad de flujo magnético (B) con los distintos procesados (granallado, agua a alta presión y “laser peening”) en las muestras de 316 LVM (se ha tomado como cero o referencia el valor de B de la muestra pulida).

Por otro lado, el valor de B de las muestras procesadas con “laser peening” es mayor en la tratada con la mayor densidad de pulsos. Si se observan los perfiles de tensiones residuales medidos en profundidad mediante DRX con la técnica de decapado químico, Fig. 3.64, se aprecia una tendencia similar entre ambas curvas, aunque en todos los puntos la tensión de tracción obtenida para la muestra con la mayor densidad de pulsos es algo menor, lo que, en cierta medida y teniendo en cuenta la falta de correlación entre el espesor medido por cada técnica, podría explicar la diferencia entre los valores de B obtenidos para estas dos muestras.

4.2.3.2 ALEACIÓN Ti6Al4V

Método de punta caliente

En el caso de la aleación de titanio, hay que recordar que el aumento de la deformación superficial respecto de la muestra pulida es similar entre las procesadas con las dos densidades de pulsos del láser y menor que el de las muestras granalladas, Fig. 4.3b.

Si se representan los valores de PTE del Ti6Al4V, procesado con ambas técnicas, frente a ε , Fig. 4.9, se observa lo siguiente:

1- A pesar de que la deformación superficial generada con ambas condiciones del láser es prácticamente igual, el PTE de la muestra procesada con la mayor densidad de pulsos disminuye en mayor medida. Esto indica que el espesor de material que recoge las medidas de PTE es mayor que el que abarca las medidas de DRX para la determinación de la deformación y, por tanto, la

densidad de defectos es mayor en la muestra procesada con 2524 pulso cm^{-2} para el mismo espesor medido.

2- Dada la disminución tan acusada de PTE de las muestras procesadas con “laser peening”, para valores de deformación mucho menores que los de las muestras granalladas, se deduce que no sólo la deformación debida al aumento de la densidad de dislocaciones afecta al PTE. Otros factores influyentes podrían ser: a) la formación de aglomerados o pequeños precipitados debido al efecto térmico del láser, b) un cambio en la textura [89, 93], como se demostró en un Ti6Al4V procesado con “laser peening” con condiciones similares [70], c) la formación del TiO₂, de mayor espesor que los óxidos que se forman con tratamientos térmicos convencionales, d) la transformación parcial de fase β a α como consecuencia de la difusión de oxígeno, que estabiliza la fase α [97], e) algún otro efecto producido por la expansión hidrodinámica. Por tanto, se hace necesario analizar las muestras mediante otras técnicas (por ejemplo MET) para detectar los cambios que se manifiestan en los valores de PTE.

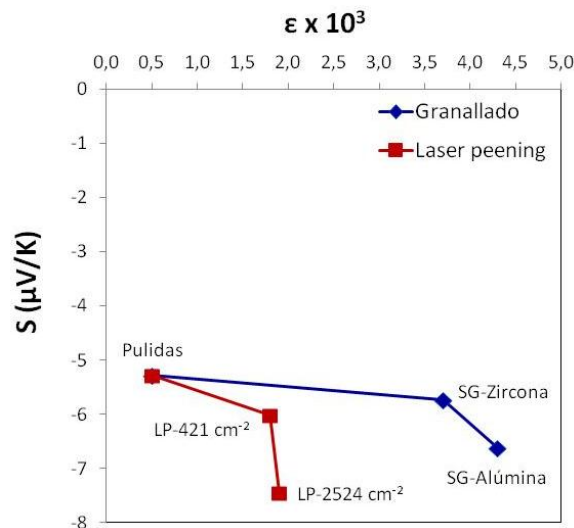


Fig. 4.9 Evolución del PTE (S) con la deformación superficial (ϵ) en el Ti6Al4V procesado con “laser peening”. A efectos comparativos se ha añadido la del Ti6Al4V granallado.

Método magnético

Cuando se representan los valores de la densidad de flujo en función de la densidad de pulsos del láser y se compara con los valores obtenidos para las muestras granalladas y procesadas con agua, Fig. 4.10, se observa que, comparando entre procesados “leves”, por un lado, y procesados “severos”, por otro lado, el aumento de B es menor en las muestras procesadas con “laser peening” que con partículas, pero mayor que en las muestras procesadas con agua.

Igual que el acero, el Ti6Al4V presenta tensiones residuales de tracción en las superficies procesadas con láser. Sin embargo, tanto las muestras granalladas como procesadas con agua presentan tensiones residuales de compresión. Las diferencias encontradas en los valores de B entre

los distintos procesados podrían explicarse una vez conocida la distribución de las tensiones residuales.

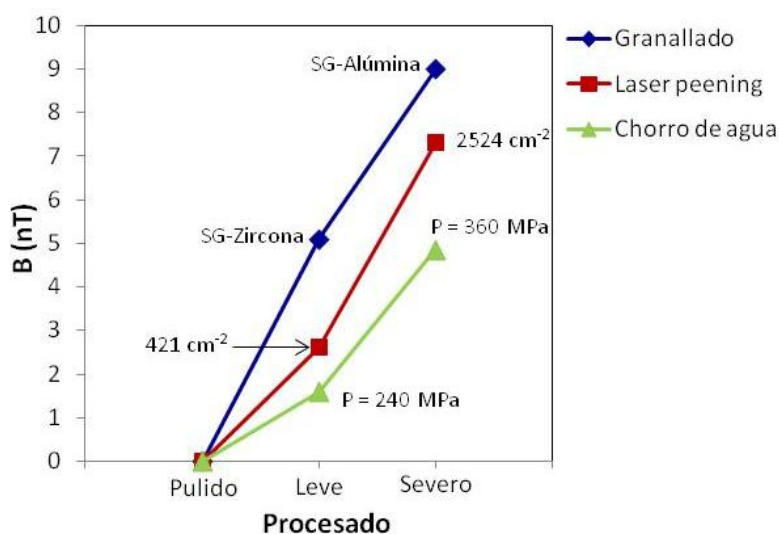


Fig. 4.10 Evolución de la densidad de flujo magnético (B) con los distintos procesados (granallado, agua a alta presión y “laser peening”) en las muestras de Ti6Al4V (se ha tomado como cero o referencia el valor de B de las muestras pulidas).

Por otro lado, el hecho de que con el procesamiento con láser se obtengan valores de B superiores a los obtenidos con el procesamiento con agua, indica que podría existir algún otro factor microestructural que afecte a la señal de B . Estudios previos [98-99] constataron la presencia de tensiones residuales de compresión en profundidad en un Ti6Al4V procesado con “laser peening” con condiciones similares a las de este trabajo. Después de realizar el tratamiento térmico de relajación total de tensiones residuales ($710^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$) en muestras procesadas con dichas condiciones, se observó una disminución de la señal de B que no llegaba a alcanzar el valor de la muestra de referencia libre de tensiones [100]. Esto indicaba que, o bien las tensiones residuales no se habrían relajado completamente, o bien que otros parámetros remanentes podrían estar afectando al valor de B . En otro trabajo [70] se observó una dependencia de B con los cambios en textura del Ti6Al4V, producidos por el procesamiento con láser, que dan lugar a variaciones en la conductividad eléctrica y en el campo magnético asociado.

4.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

4.3.1 Análisis de las contribuciones al endurecimiento de los materiales granallados

Mediante el análisis de los cambios microestructurales producidos como consecuencia de los tratamientos de modificación superficial, se ha realizado una evaluación de la influencia de las contribuciones microestructurales al endurecimiento de las aleaciones. Generalmente se considera

dicho endurecimiento como la suma lineal de las contribuciones [101], aunque en algunos casos pueden ser consideradas como suma de medias cuadráticas [102].

En el capítulo anterior se constató que las aleaciones 316 LVM y Ti6Al4V granalladas presentan un aumento de la deformación y un afino de grano en las regiones más cercanas a las superficies. En el caso del 316 LVM se produjo además la formación de maclas y α' -martensita inducida por deformación. El gradiente de dureza observado en ambas aleaciones es consecuencia de la suma de las contribuciones que dependen de la distancia a la superficie: el aumento de la densidad de dislocaciones debido a la deformación plástica severa superficial generada durante el procesado [103-104], las fronteras de grano, como predice la expresión de Hall-Petch [105-106], y en el caso del 316 LVM, la presencia de maclas [107] y martensita, con una dureza mayor que la de la austenita [108]:

EFFECTO DE LAS DISLOCACIONES: Los perfiles de dureza muestran que la aleación de titanio experimenta menor endurecimiento que la aleación de acero. En el Ti6Al4V, la fase α es la que se encuentra en mayor proporción y presenta estructura cristalina HC, por tanto, posee sólo tres planos de deslizamiento. Las dislocaciones que se mueven en el mismo sistema de deslizamiento o en sistemas paralelos, interactúan de manera débil y pueden ser consideradas como obstáculos débiles que contribuyen poco al endurecimiento [103-104]. Al contrario, en el 316 LVM, con estructura cristalina CCC, existen doce sistemas de deslizamiento y las interacciones que se producen entre las dislocaciones pueden anclarlas completamente y contribuir notablemente al endurecimiento del material [103-104].

Sin embargo, el comportamiento del Ti6Al4V contrasta con el de un titanio puro, monofásico (fase α con estructura cristalina HC), en el que se encontró que la dureza de las muestras granalladas de dicho material fue mucho mayor cerca de las capas superficiales severamente deformadas [109], que en el Ti6Al4V, con fase α HC y fase β CC. Por tanto, el menor endurecimiento de la aleación de titanio se puede atribuir también a la presencia de fase β , que influye en el mecanismo de deformación de la fase α donde se produce un aumento de la densidad de dislocaciones que se emiten a la fase β desde las interfaces α/β . Estas interfaces podrían limitar, en cierta medida, el movimiento de dislocaciones, desfavoreciendo el endurecimiento por deformación del Ti6Al4V. Esto se evidencia por su bajo coeficiente de endurecimiento por deformación ($n \sim 0,07$) [9, 11, 110] en comparación con el del titanio puro ($n \sim 0,5$) [110] y el 316 L ($n \sim 0,3$) [111].

EFFECTO DEL MACLADO: El endurecimiento por deformación ha sido asociado en otros aceros austeníticos a la formación de maclas durante la deformación (efecto TWIP) [107]. Estas se forman en metales que han sufrido deformación previa por deslizamiento, como es el caso del 316 LVM, y el endurecimiento es consecuencia de la suma de las acciones del endurecimiento por deslizamiento. Las maclas suponen fronteras al movimiento de dislocaciones, y su fracción en volumen aumenta con la deformación, por lo que el paso medio libre de las dislocaciones disminuye rápidamente. Por tanto, el maclado supone un endurecimiento secundario al deslizamiento.

EFFECTO DE LAS FRONTERAS DE GRANO: En ambas aleaciones, cuanto más cerca de la superficie mayor es el endurecimiento, lo que se debe no solo a que la mayor densidad de dislocaciones se concentra en esta zona, sino que además el tamaño de grano es cada vez más pequeño cuanto más próximos se encuentran a las superficies. Las fronteras de grano representan un obstáculo muy efectivo al movimiento de las dislocaciones, ya que al ser una zona de desajuste atómico que acomoda las diferencias de orientación cristalográfica entre granos adyacentes, se interrumpen los planos de deslizamiento. Así, durante la deformación, las dislocaciones se detienen al llegar a la frontera, acumulándose e incrementando la tensión necesaria para continuar la deformación [104]. Con la disminución del tamaño de grano aumenta la fracción de superficie de frontera por unidad de volumen, de modo que aumenta el número de obstáculos y en consecuencia la dureza del material [105-106].

EFFECTO DE LA MARTENSITA: El granallado es un proceso de deformación en frío en el que se puede producir un incremento adicional del endurecimiento asociado a la transformación martensítica inducida durante la deformación del acero 316 LVM. La α' -martensita es una solución sólida sobresaturada de carbono atrapado en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (CC). Esta estructura reticular altamente distorsionada es la principal razón para su alta dureza, ya que al estar los átomos empaquetados con una densidad menor que en la austenita, durante la transformación a martensita ocurre una expansión que produce altos esfuerzos localizados que dan como resultado la deformación plástica de la matriz [112], lo que contribuye al endurecimiento.

EFFECTO DE LAS TENSIONES RESIDUALES: En estudios previos realizados en un acero 316 LVM se encontró que las tensiones residuales de compresión fueron la principal fuente de endurecimiento, independientemente de las partículas empleadas en el granallado [113]. Sin embargo, en el 316 LVM del presente trabajo, a 10 μm de profundidad el valor de la dureza es prácticamente igual cuando se procesa con ambos tipos de partículas. Como se explicó anteriormente, esto se debería a que el mayor poder abrasivo de las partículas de alúmina hace que se arranque más cantidad de material de la superficie, eliminando la zona más endurecida. Esto provoca además la relajación de tensiones en la superficie de la SG-Alúmina, que conduce a una menor magnitud (en valor absoluto) de tensiones residuales de compresión que en la SG-Zircona. Lo mismo ocurre en el Ti6Al4V, sin embargo, en este caso, aunque en la SG-Alúmina el valor de la dureza habría disminuido, no llega a alcanzar el valor de la SG-Zircona. En esta aleación, además, hay que tener en cuenta la alta dispersión de las medidas debido a la presencia de dos fases que presentan diferente dureza.

Por otro lado, hay que mencionar que el mayor endurecimiento observado en el perfil de profundidad, Fig 3.88, en la SG-Alúmina que en la SG-Zircona, de ambas aleaciones, se relaciona con la introducción de modificaciones microestructurales de mayor magnitud y a mayor profundidad en las muestras procesadas con alúmina. Esto es consecuencia de la mayor energía cinética con la que impactan estas partículas [9].

4.3.2 Análisis de la evolución de la dureza con los tratamientos térmicos en los materiales granallados

El tratamiento de 700°C / 2 minutos en el 316 LVM granallado provoca una disminución de dureza, al menos a partir de la profundidad medida ($\geq 10 \mu\text{m}$), debido a varios fenómenos: 1) la reversión de α' -martensita, de mayor dureza que la γ -austenita, 2) la disminución de la densidad de dislocaciones por el inicio del proceso de restauración y recrystalización, 3) la relajación parcial de tensiones residuales determinada mediante el método magnético de poder termoeléctrico. Como se vio en la Fig. 3.89, la disminución de la dureza con la profundidad es mayor para la SG-Alúmina que para la SG-Zircona debido a que los defectos microestructurales se encontraban localizados a mayores profundidades en la primera que en la segunda.

Después de 1 hora de tratamiento, a pesar de la relajación total de tensiones residuales, se observa un aumento de la dureza con respecto al de 2 minutos, que es más evidente y se produce a mayor profundidad en la SG-Alúmina que en la SG-Zircona. Aunque hasta el momento se ha indicado que la reversión de la fase α' a γ implica una disminución de la densidad de dislocaciones, algunos autores [44, 46] sostienen que la transformación inversa sin difusión de la α' -martensita a γ -austenita ocurre independientemente de la velocidad de calentamiento durante un calentamiento continuo, resultando en una γ -austenita con alta densidad de dislocaciones. Durante la retención isotérmica, los granos equiaxiales nuclean y crecen debido a la transformación inversa. Con un mayor tiempo de retención, la γ -austenita formada sin difusión se encuentra formando subgranos, lo que podría explicar el endurecimiento producido. Sin embargo, el análisis de los resultados de poder termoeléctrico revela que el aumento del PTE después del tratamiento térmico es consecuencia de la disminución de la densidad de dislocaciones, debida tanto a la recuperación y recrystalización parcial de la microestructura como a la reversión de la α' -martensita. Por tanto, este aspecto requiere de más investigación.

Merece la pena mencionar que, en la zona más cercana a la superficie ($\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor), se observó mediante MEB un aumento del tamaño de grano después de este tratamiento térmico, por lo que en esa zona, donde no se pudo medir la dureza, es posible que se haya producido un ablandamiento en vez de un endurecimiento, lo que traerá consigo consecuencias negativas en el comportamiento frente a la fatiga, como se analizará más adelante.

Por su parte, los tratamientos térmicos en el Ti6Al4V dan lugar a un proceso de restauración y recrystalización de la microestructura y a un aumento del tamaño de grano que alcanza el del material de partida después de someter a las muestras a 710°C durante 2 horas. Además, las medidas magnéticas de poder termoeléctrico indicaron la relajación parcial y total de las tensiones residuales de compresión después del primer y segundo tratamiento térmico, respectivamente. Estos hechos harían que el material experimentase una disminución de la dureza, sin embargo, debido a la dispersión de las medidas, esto no se ha podido constatar.

4.3.3 Análisis de las contribuciones al endurecimiento de los materiales procesados con agua a alta presión

El menor endurecimiento observado en las muestras procesadas con agua en comparación con las granalladas podría ser consecuencia de la menor energía de impacto del agua, dando lugar a algunos defectos microestructurales análogos a los que provocan las partículas pero de menor magnitud y profundidad. Estos defectos son el aumento de la densidad de dislocaciones y el afino de grano en ambas aleaciones, así como el maclado en el 316 LVM. La ausencia de martensita en este material confirma que la energía con la que llega el agua a la superficie es menor que la de las partículas, lo que contribuye al menor endurecimiento. Además, este es consistente con el menor valor absoluto de tensiones residuales de compresión obtenido en las muestras procesadas con agua respecto a las granalladas, en ambas aleaciones, 316 LVM y Ti6Al4V.

Por otro lado, cuanto mayor es la severidad del procesado, mayor es el endurecimiento observado bajo las superficies, lo que también es concordante con la mayor magnitud y profundidad de los cambios microestructurales producidos. Sin embargo, el valor absoluto de las tensiones residuales de compresión es menor en las muestras procesadas con las condiciones más severas, debido a la mayor retirada de material que conduce a una relajación parcial de dichas tensiones.

4.3.4 Análisis de la evolución de la dureza en los materiales procesados con “laser peening”

Es conocido que el procesado de “laser peening” induce mucha menos deformación que otros procesos de modificación superficial basados en deformación plástica severa [71], tal y como se constató con las medidas de DRX y, consecuentemente, el endurecimiento será menor. Sin embargo, las medidas de dureza realizadas en este trabajo presentaron una gran dispersión, no pudiéndose determinar este efecto. Por otro lado, los resultados de las medidas de tensiones residuales mediante DRX revelaron la presencia de tensiones de tracción en las superficies, lo que indica que más que un endurecimiento podría haberse producido un ablandamiento en las zonas más cercanas a las superficies.

4.3.5 Resistencia a la fatiga de los materiales granallados

Como se explicó en la introducción, existen factores que afectan positivamente a la resistencia frente a la fatiga y otros que afectan negativamente. Así, el afino de grano, el endurecimiento de la superficie y la generación de tensiones residuales de compresión contribuyen a la inhibición de la nucleación y/o propagación de grietas de fatiga. Sin embargo, factores tales como la rugosidad, rayas, rasguños, etc., en la superficie, actúan como concentradores de tensiones favoreciendo la nucleación de grietas [114-115].

El acero 316 LVM empleado en los ensayos de fatiga rotativa presenta un alto coeficiente de endurecimiento por deformación ($n = 0,29$). Así, el granallado provoca un endurecimiento sub-superficial considerable en esta aleación que contribuye a un incremento local del límite elástico

[116]. Este hecho junto con el afino de la microestructura y la generación de tensiones residuales de compresión mejoraría el comportamiento frente a la fatiga [20], retrasando la iniciación de grietas [117]. Por otro lado, el aumento de rugosidad y la alta fracción en masa de fragmentos de partículas incrustados en las superficies jugarían un papel perjudicial. Además, diversos estudios demuestran que la α' -martensita inducida por deformación empeora al comportamiento a la fatiga de los aceros inoxidable austeníticos [118-120]. Baudry y Pineau [120] demostraron que la α' -martensita formada en las capas superficiales actúa como sitio preferencial de iniciación de grietas y la tensión asociada a la formación de α' -martensita promueve el aumento de la velocidad de crecimiento de grietas. Ambos efectos podrían conducir a una reducción en la vida a fatiga. El balance entre los factores beneficiosos y perjudiciales ha dado como resultado neto un leve aumento de la resistencia a la fatiga desde 400 MPa para la muestra no granallada, hasta 420 MPa para la SG-Zircona, concordando con estudios previos [20], ya que el aumento de la rugosidad es sólo moderado ($R_a \sim 1 \mu\text{m}$) y las partículas cerámicas están adheridas más que incrustadas, por lo que no actúan como concentradores de tensiones. En las muestras granalladas con alúmina, sin embargo, la mayor rugosidad ($R_a \sim 8 \mu\text{m}$), la incrustación de partículas y la formación de α' -martensita, dan lugar a un balance negativo que se manifiesta por la disminución de la resistencia a la fatiga de un 7,5% en relación con la muestra no granallada.

En el caso del Ti6Al4V los efectos son más acusados. La resistencia a la fatiga del material de partida es de aproximadamente un 70% del límite elástico, aumentando hasta un 80% aproximadamente cuando se granalla con partículas de zircona, pero decreciendo considerablemente hasta un 45% cuando se utilizan partículas de alúmina. Igual que en el acero, el mejor comportamiento a la fatiga de la SG-Zircona está relacionado con el moderado aumento de rugosidad ($R_a \sim 1 \mu\text{m}$) y la adherencia de las partículas más que la incrustación y, también, con el desarrollo de tensiones residuales de compresión y el ligero aumento de la dureza ($\sim 4\%$) en una estrecha zona bajo la superficie granallada. Este buen comportamiento a fatiga es consistente con resultados previos en la misma aleación procesada con “shot peening” [121]. El granallado del Ti6Al4V con partículas de alúmina, sin embargo, juega un papel perjudicial a pesar de la introducción de altas tensiones residuales de compresión y del aumento de la dureza ($\sim 20\%$) bajo la superficie granallada. Este resultado es consistente con trabajos previos [115] que demostraron que el límite de fatiga disminuye con el aumento de la rugosidad alrededor del 20% cuando se granalla con partículas finas, que producen rugosidades de $R_a \sim 2 \mu\text{m}$, y más del 40% para muestras granalladas con partículas gruesas, que producen rugosidades de $R_a \sim 7 \mu\text{m}$. En otros trabajos [109, 122] se observó que el granallado del titanio puro con partículas de Al_2O_3 o SiO_2 provoca un aumento en la resistencia a la fatiga, relacionado con la ausencia de grietas superficiales [123]. En el Ti6Al4V granallado con alúmina, sin embargo, se observó la presencia de grietas debido probablemente a su menor ductilidad. De modo que la pérdida de resistencia a la fatiga de un $\sim 25\%$ respecto del material sin granallar, se atribuye a la elevada rugosidad que proporcionan las partículas de alúmina ($R_a \sim 5 \mu\text{m}$) y a la presencia de microgrietas en la superficie, así como a la concentración de tensiones en las inmediaciones de las partículas que quedan incrustadas [114-115].

El análisis comparativo del comportamiento frente a la fatiga de ambas aleaciones granalladas con alúmina, bajo las mismas condiciones experimentales, revela que la pérdida de resistencia es sólo del $\sim 7,5\%$ en el 316LVM, la cual contrasta con el $\sim 25\%$ encontrado en el Ti6Al4V. Esto se relaciona con la mayor fracción en masa de fragmentos de partículas incrustados en las superficies de la aleación de titanio, la presencia de microgrietas en la superficie, el menor endurecimiento sub-superficial y el menor valor de tensiones residuales. Dado que estas disminuyen con el aumento del número de ciclos de fatiga [124], el pequeño endurecimiento en el Ti6Al4V acentuará la relajación de tensiones residuales. Mientras que el 316LVM endurece cuando es sometido a carga cíclica, como ocurre en el titanio puro [110], el Ti6Al4V puede experimentar un comportamiento opuesto [123]. Por lo tanto, se podría esperar que se produjera un ablandamiento adicional de la aleación Ti6Al4V durante el proceso de fatiga, haciendo que el efecto beneficioso de las tensiones residuales de compresión en las primeras etapas del proceso disminuya.

4.3.6 Resistencia a la fatiga de los materiales granallados y tratados térmicamente

En el caso de las muestras del 316 LVM granalladas con zircona, después de 2 minutos a 700°C , no se observó variaciones en la resistencia a la fatiga, y después de 1 h se produjo una disminución moderada ($\sim 5\%$). Las muestras granalladas con alúmina experimentaron un aumento en la resistencia a la fatiga del $\sim 8\%$ después de 2 minutos, mientras que después de 1 hora se produjo una disminución del $\sim 8\%$.

Como se discutió anteriormente, los tratamientos térmicos en el 316 LVM son una herramienta útil para revertir la α' -martensita desarrollada en la zona afectada por el granallado como consecuencia de la deformación plástica severa. La ausencia de martensita eliminaría los sitios preferenciales de iniciación de grietas asociados a esta fase, aumentando la vida a fatiga [125]. Así, la reversión de una gran parte de la martensita en las muestras granalladas con ambos tipos de partículas, después de 2 minutos de tratamiento térmico, explica la mejora de la resistencia a la fatiga en la SG-Alúmina, aunque no se observó una influencia en la SG-Zircona. Esto se debe a que dicho tratamiento induce además la relajación parcial de tensiones residuales, de manera que se compensan ambos efectos (reversión de la α' -martensita y relajación de tensiones). Sin embargo, al ser dicha relajación sólo parcial, en la SG-Alúmina el efecto de la reversión de la α' -martensita es mayor. Las diferencias del comportamiento a fatiga entre la SG-Zircona y la SG-Alúmina podrían explicarse a través de la determinación cuantitativa de la relajación de tensiones. Es posible que la SG-Zircona haya experimentado una relajación mayor que la SG-Alúmina. Aunque las medidas de densidad de flujo magnético (B) indicaron que en ambas aleaciones se produjo cierta relajación de tensiones residuales, el valor cuantitativo no se pudo determinar, por lo que se hace necesario realizar medidas mediante técnicas como radiación sincrotrón, que es uno de los objetivos de los trabajos en curso.

La disminución de la resistencia a la fatiga en el caso de las muestras granalladas con alúmina y zircona después de 1 hora de tratamiento térmico, se puede asociar a la relajación completa de las

tensiones residuales de compresión generadas en el proceso de granallado, que también se determinó cualitativamente a través de las medidas de densidad de flujo magnético (B).

En el caso del Ti6Al4V, después de los tratamientos térmicos se produce una importante disminución de la resistencia a la fatiga relacionada con el proceso de restauración y recristalización de la microestructura y la relajación gradual de las tensiones residuales hasta la relajación total después del tratamiento de 710°C / 2h, determinado mediante el método magnético de poder termoeléctrico.

4.3.7 Resistencia a la fatiga de los materiales procesados con agua a alta presión

Con el fin de comparar los resultados del ensayo de fatiga de las probetas procesadas con agua con los del granallado, se procesaron también probetas de fatiga uniaxial con partículas de alúmina. En ambas aleaciones, 316 LVM y Ti6Al4V, el granallado con alúmina provoca una disminución del límite de fatiga, como sucedía en el ensayo de fatiga rotativa.

Las aleaciones procesadas con agua presentan una disminución de la resistencia a la fatiga mayor que las granalladas con alúmina, a pesar de la ausencia de α' -martensita (en el 316 LVM) y de partículas incrustadas en las superficies. En el 316 LVM disminuye en la misma proporción independientemente de la velocidad de avance del chorro de agua, y en el Ti6Al4V la disminución es mayor cuando se aplica la presión más elevada (360 MPa). Esto se relaciona con los cambios microestructurales provocados por el chorro de agua. El procesado con agua deja efectos en la microestructura del 316 LVM tales como aumento de la densidad de dislocaciones y formación de maclas, siendo la deformación y las tensiones residuales de compresión generadas inferiores que en las muestras granalladas, lo que contribuye a un aumento de dureza menos acusado. En el Ti6Al4V no se observaron cambios microestructurales al MEB pero sí se produjo un ligero endurecimiento y tensiones residuales de compresión elevadas, aunque también inferiores que en las granalladas. Por otro lado, la rugosidad superficial obtenida en las muestras procesadas con agua fue elevada y se produjo una importante pérdida de material debido a la erosión. Por tanto, los resultados de los ensayos de fatiga se relacionan también con la alta rugosidad superficial y la pérdida de material, especialmente en el caso del Ti6Al4V procesado con 360 MPa.

Se ha observado, además, que las probetas procesadas con agua que rompieron antes de los 10^7 ciclos, presentaron la zona de fractura a lo largo de los surcos formados por el chorro. Estos surcos, que no aparecen en las muestras granalladas, dan lugar a un incremento de rugosidad adicional, que se conoce como ondulación (W_a), cuya magnitud aumenta con la profundidad de los surcos. Estos actúan como concentradores de tensiones creando puntos de iniciación de grietas y disminuyendo la resistencia a la fatiga. Cuanto más profundos son los surcos mayor es este efecto. En la Tabla 4.7 se presentan los valores de W_a obtenidos mediante perfilometría óptica confocal en el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid y, con fines comparativos, se han añadido los valores de las medidas realizadas en las probetas granalladas con alúmina y los de los materiales de partida. Se observa que W_a es mayor en el caso de las muestras procesadas con agua y aumenta con la

severidad del procesado, mostrando el mayor valor la muestra de Ti6Al4V procesada con una presión de 360 MPa, que es la que presenta peor comportamiento frente a la fatiga.

Tabla 4.7 Ondulación superficial (W_a) en las probetas de fatiga uniaxial.

“Leve”: $P = 360$ MPa, $v = 0,25$ m/min en 316 LVM; $P = 240$ MPa, $v = 0,05$ m/min en Ti6Al4V.

“Severo”: $P = 360$ MPa, $v = 0,15$ m/min en 316 LVM, $P = 360$ MPa, $v = 0,05$ m/min en Ti6Al4V.

W_a (μm)	Material de partida	Granallado con alúmina	Chorro de agua “Leve”	Chorro de agua “Severo”
316LVM	$0,13 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,39$	$3,62 \pm 1,31$	$5,25 \pm 1,54$
Ti6Al4V	$1,05 \pm 0,04$	$2,89 \pm 0,36$	$6,09 \pm 1,49$	$11,81 \pm 2,35$

Habida cuenta de estos resultados, se realizó un estudio posterior en la aleación de titanio, con el objeto de intentar mejorar la resistencia a la fatiga del material tratado con agua. Para ello se procesaron probetas de fatiga uniaxial empleando los parámetros presentados en la Tabla 4.8, que permitieron atenuar la rugosidad y disminuir la pérdida de material. En la Tabla 4.9 se muestran los valores de R_a , W_a y la pérdida de masa de las probetas de fatiga procesadas con las tres condiciones estudiadas. Se observa que la ondulación superficial en la nueva probeta (condición 3) es similar a la obtenida en la probeta procesada con la condición 2. Sin embargo, la rugosidad y la pérdida de material son inferiores y el límite de fatiga aumentó hasta los 450 MPa, Fig. 4.11. Esto indica el efecto beneficioso de la menor rugosidad, al que habría que sumarle el de una menor relajación de tensiones residuales de compresión debido a una pérdida menos acusada de material. El límite de fatiga, aunque sigue siendo inferior al obtenido con las muestras granalladas, revela que modificando los parámetros de procesado se puede mejorar el comportamiento de los materiales tratados con agua. Nuevamente, las probetas rotas presentaron la fractura a lo largo de los surcos formados, pero modificando el grado de solape entre las distintas pasadas del chorro, la velocidad de avance y/o la presión, se podría conseguir atenuar dichos surcos, disminuyendo la ondulación, sin comprometer el endurecimiento y las tensiones residuales de compresión.

Tabla 4.8. Parámetros del procesado con agua empleados en la nueva probeta de fatiga de Ti6Al4V

Presión (MPa)	Velocidad de avance (m/min)	Solape (%)	Paso (mm)
240	0,15	70	0,3

Tabla 4.9 Rugosidad (R_a), ondulación (W_a) y pérdida de masa, en las probetas de fatiga uniaxial del Ti6Al4V con las tres condiciones de procesado.

Condición	Parámetros	R_a (μm)	W_a (μm)	Pérdida de masa (g)
1	P = 360 MPa $v = 0,05$ m/min Solape = 50%	$16,30 \pm 1,64$	$11,81 \pm 2,35$	-0,46
2	P = 240 MPa $v = 0,05$ m/min Solape = 50%	$7,50 \pm 1,40$	$6,09 \pm 1,49$	-0,12
3	P = 240 MPa $v = 0,15$ m/min Solape = 70%	$2,93 \pm 0,17$	$6,82 \pm 3,26$	-0,02

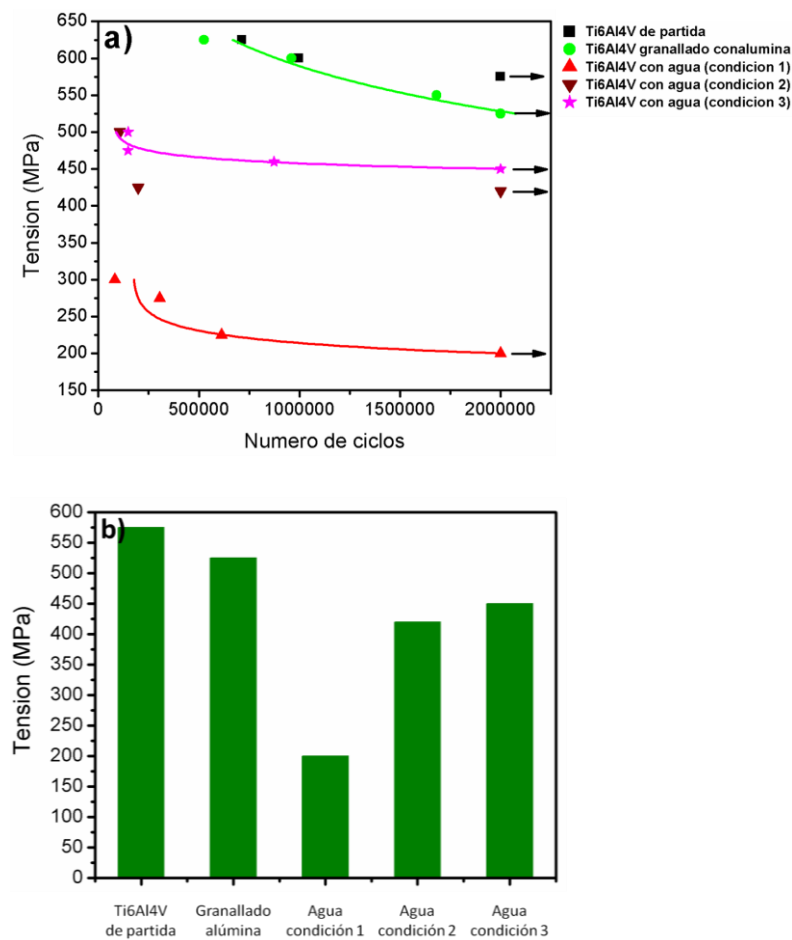


Fig. 4.11 (a) Curvas de Wöhler y (b) límite de fatiga del Ti6Al4V de partida, granallado con alúmina y procesado con agua con las tres condiciones.

4.3.8 Resistencia a la fatiga de los materiales procesados con “laser peening”

Dada la limitación del número de probetas de fatiga, en un primer ensayo se utilizó sólo una probeta por cada condición (421 y 2525 pulsos cm^{-2}) para cada aleación, 316 LVM y Ti6Al4V.

Aunque con una sola probeta no se puede estimar el límite de fatiga, los resultados, sección 3.4.7, indican que con las condiciones de procesamiento empleadas, el comportamiento es peor en los materiales procesados con “laser peening” que en los granallados o procesados con agua. Las tensiones residuales de tracción en superficie podrían ser la causa de este comportamiento [126], independientemente de que se generen o no tensiones residuales de compresión a mayor profundidad. Además, no se observa un endurecimiento sub-superficial, por lo que no es de esperar que a mayor profundidad se generen tensiones residuales de compresión de tal magnitud que puedan inhibir la propagación de las grietas iniciadas. Así mismo, la deformación que genera el láser es muy pequeña en comparación con la que proporcionan las partículas o el agua, debido a las altas velocidades de deformación [72] y la menor energía de impacto. De este modo, tampoco se produce un afino de grano que pudiera contribuir al aumento de la resistencia a la fatiga. Igualmente, la presencia de poros y grietas, que se forman en algunos casos debido a la ablación y fusión superficial, pueden contribuir a su baja resistencia [126], siendo menos importante el efecto de la rugosidad, ya que esta es menor que con los otros procesados.

Por otra parte, en el caso del Ti6Al4V es conocido que por encima de los 600°C la difusión del oxígeno a través de la película de óxido se acelera ocasionando un crecimiento excesivo de la misma y generando una capa frágil enriquecida en oxígeno [97]. En las imágenes de las secciones transversales mediante MEB, se observó en la superficie una capa de óxido de unos 400 nm de espesor, bajo la cual se aprecia, al menos con el procesamiento que emplea la menor densidad de pulsos, una zona de difusión de oxígeno y un gran número de grietas. Esto indica que la difusión de oxígeno favorece la propagación de las grietas hacia el interior, que empeoran el comportamiento frente a la fatiga.

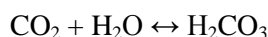
No obstante, el tratamiento con láser está siendo objeto de investigación y es posible que modificando algunas condiciones de procesamiento, tales como el espesor del medio confinante, su modo de aplicación, la densidad o la frecuencia de pulsos [55-56, 59, 98-99, 127-128], se puedan generar tensiones residuales de compresión en regiones más cercanas a las superficies, que lleguen a gran profundidad, de manera que inhiban la iniciación y propagación de grietas y mejoren la resistencia a la fatiga.

4.4 LIBERACIÓN DE IONES *IN VITRO*

La resistencia a la corrosión de las aleaciones pasivas se debe a la formación espontánea en su superficie de una capa delgada de óxido. Sus propiedades físico-químicas, particularmente la solubilidad y la conductividad iónica, son determinantes en la velocidad de corrosión y liberación de iones [129-130]. La cantidad de iones liberados depende marcadamente también de la naturaleza

y la resistencia del enlace metal-óxido, la microestructura de la aleación, la función del elemento aleante y la composición y espesor de la capa de óxido [131-133]. La interacción de los fluidos corporales con la capa de óxido podría provocar una liberación de iones que alteraría localmente el pH, la presión parcial de oxígeno y, eventualmente, el metabolismo celular [134]. El objetivo de esta parte del trabajo ha sido investigar el efecto de las modificaciones superficiales en la liberación de iones, con especial énfasis en la correlación con los cambios asociados en la topografía y microestructura sub-superficial. La comparación con los resultados de la literatura es muy compleja dada la variabilidad en las condiciones experimentales que pueden afectar a dicha liberación, por lo que los resultados son principalmente válidos para comparar las superficies entre sí.

Conviene resaltar que este estudio se ha realizado en la solución Ringer, que simula la agresividad de los fluidos corporales al incorporar una elevada concentración de iones cloruro. Las inmersiones se realizaron en una incubadora a 37°C con atmósfera de CO₂. La disminución del pH observada en las soluciones extraídas respecto de la solución de partida se debe, por un lado, a la propia liberación de iones metálicos [133-136] y, por otro lado, a la reacción del CO₂ con el agua de la solución Ringer formando ácido carbónico, el cual se disocia generando los protones que modifican el pH según las siguientes reacciones:



Dado que el coeficiente de solubilidad del CO₂ en agua a 37°C es 30 mL L⁻¹, en cada solución de 30 mL se disuelven 0,9 mL de CO₂, lo que explica la disminución del pH de 6,4 a 5,5 de media.

En general, el cambio de pH de los fluidos corporales es pequeño porque el fluido es una solución tampón y el pH normalmente se mantiene constante entre 7,0 y 7,4. Sin embargo, el pH de los tejidos duros en los que los materiales son implantados disminuye hasta aproximadamente 5,2 y, en ocasiones, se recupera de nuevo a 7,4 en dos semanas [129]. Por tanto, la disminución del pH observado en el presente trabajo está en el orden del que presentan estos tejidos en determinados momentos de la vida útil del material.

Tanto las probetas pulidas como las modificadas superficialmente se limpiaron siguiendo el protocolo de la empresa para implantes, terminando con un tratamiento de pasivado con ácido cítrico. Estudios previos en las aleaciones pulidas han demostrado que dicho tratamiento es muy efectivo en la disminución de liberación de iones, no encontrándose valores por encima de los límites de detección [15, 36].

4.4.1 Liberación de iones en el acero inoxidable 316 LVM

4.4.1.1 MATERIALES PULIDOS

Es conocido que la capa pasiva del acero 316L pulido mecánicamente en agua se compone de óxidos de hierro, cromo, níquel, molibdeno y manganeso, y su espesor es de unos 3,6 nm [129].

Esta película contiene una gran cantidad de grupos OH^- , es decir, el óxido se hidrata o se oxihidroxida. El hierro se enriquece en la película de óxido de la superficie (capa pasiva) y el níquel, molibdeno y manganeso se enriquecen en el sustrato de la aleación (capa de transición) que está justo debajo de la capa pasiva [41, 129].

El hecho de no detectar iones en las soluciones correspondientes a las muestras pulidas y pasivadas con ácido cítrico se atribuye, conforme ya han reseñado otros autores [36], a la formación de una capa de óxido en la superficie de mayor espesor que la que se genera de manera espontánea.

4.4.1.2 MATERIALES GRANALLADOS SIN Y CON TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el granallado fomenta la liberación de los iones, lo que está en concordancia con estudios previos de materiales procesados en frío [15, 135]. En ambas superficies, SG-Alúmina y SG-Zircona, se observa la liberación de los iones Al y Zr/Si/Al, respectivamente, procedentes de las partículas que permanecen incrustadas. Los datos experimentales confirman que la liberación de iones hierro y níquel es mayor en las muestras granalladas con partículas de alúmina, debido a que estas son más abrasivas y crean más rugosidad que las de zircona, aumentando el área superficial expuesta. Esto es atribuible a que la erosión tan elevada favorece los mecanismos de corrosión por resquicios [136].

Otros aspectos microestructurales que pueden estar jugando un papel determinante en la liberación de iones son el afino de la microestructura y la presencia de la fase α' -martensita inducida por deformación. Un afino del tamaño de grano se espera juegue una papel beneficioso al incrementar los caminos de difusión necesarios para el rápido establecimiento de la capa pasiva. La fase α' -martensita, sin embargo, puede empeorar la resistencia a la corrosión [15, 29] al aumentar la densidad de picaduras [8]. Existen diversas teorías para explicar este hecho, tales como que la martensita, debido a su alta densidad de dislocaciones o a que su potencial de picadura es unos 550 mV más bajo que el de la austenita, tiende a disolverse preferentemente [137]. Basado en estas teorías es natural asumir que eliminando o disminuyendo la martensita se podría mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico y, por tanto, disminuir la liberación de iones.

Así, en la aleación granallada con partículas de zircona, el tratamiento térmico de $700^\circ\text{C} / 2 \text{ min}$, inhibe, en gran medida, la liberación de los iones hierro y manganeso, a pesar de la presencia de ambos elementos en la capa de óxido formada, que se detectaron mediante DRX y XPS. Sin embargo, el tratamiento térmico aumenta la liberación de los iones níquel y cromo. Mediante DRX y XPS se constató también la presencia del óxido de cromo, Cr_2O_3 , pero no se detectó níquel, por lo que este aumento se podría justificar por la falta de homogeneidad de la capa de óxido así como por la presencia de poros en la superficie, que contribuyen a acelerar el proceso de degradación química y, por tanto, a alcanzar una mayor velocidad de liberación de iones níquel, presentes en la capa de transición, e iones cromo, en la capa pasiva, lo que estaría en concordancia con estudios previos [36].

Por otro lado, llama la atención la mayor cantidad de iones que forman parte de la aleación (hierro, níquel, cromo, manganeso, incluso algo de molibdeno) que se detectan en las muestras granalladas con alúmina después del tratamiento térmico durante las primeras 24 horas, a pesar de la ausencia casi total de fase α' -martensita. Esto es debido, por un lado, a la presencia de estos elementos en la capa de óxido (menos el níquel), detectados mediante XPS y, por otro lado, a que las partículas de alúmina generan más erosión que las de zircona y, al quedar incrustadas, actúan como concentradores de tensiones facilitando la liberación de iones. Además, la mayor inestabilidad de la capa de óxido formada como consecuencia de la superficie más erosionada, hace que se generen fácilmente grietas y poros que aceleran aún más el proceso de degradación química.

La liberación de todos los iones procedentes de las partículas de zircona (aluminio, silicio y zirconio) y de alúmina (aluminio) resultó ser menor después del tratamiento térmico, lo que se puede relacionar con la formación de la capa de óxido que crece y se expande lateralmente cubriendo parcialmente las partículas adheridas más pequeñas, Fig. 3.21 y 3.22.

Mientras la liberación de iones del acero inoxidable 316L ha sido investigada en varios medios fisiológicos y diferentes condiciones superficiales [138-139], existen muy pocos estudios realizados en muestras granalladas, por lo que resulta difícil contrastar los resultados obtenidos en este trabajo, aunque se observa una evolución similar al de estudios previos [15, 49].

Como se explicó en la introducción, la liberación de iones es de gran relevancia para el organismo debido al conocido potencial tóxico de algunos elementos. Diversos estudios de análisis de trazas de elementos han mostrado que los iones metálicos pueden localizarse en sangre, suero, orina y otros órganos, así como en tejidos de hueso adyacente a los implantes. Las consecuencias biológicas de estos iones liberados en los tejidos o las células han sido estudiadas extensamente *in vitro* e *in vivo* [136]. De especial importancia resulta el aumento observado en la liberación de níquel de las muestras granalladas en este estudio. Sin embargo el contenido experimental después de 24 horas se encuentra por debajo de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, cantidad que corresponde a la concentración crítica para producir alergia [140], por encima de la cual se podría inducir la respuesta inflamatoria a largo plazo o alterar el comportamiento celular [136]. Por este motivo, la Directiva Europea 94/27/EC limitó la velocidad de liberación de níquel a $0,5 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ semana}^{-1}$ para objetos destinados a permanecer en contacto con la piel [135]. Las muestras analizadas en este trabajo presentan una liberación de iones por debajo o en el límite de esta velocidad, salvo para las granalladas con alúmina después del tratamiento térmico, que lo superan, presentando una velocidad de liberación de níquel de $\sim 1,9 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ semana}^{-1}$. Más recientemente, se emitió una segunda Directiva, 2004/96/EC “Piercing in the Human Body”, limitando la velocidad de liberación de iones níquel en $0,2 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ semana}^{-1}$, lo que supone una mayor restricción en el uso de implantes que liberen níquel en cantidades potencialmente alergénicas.

Para tener una idea de la concentración de iones máxima para encontrarse fuera de riesgo, a continuación se muestran los datos experimentales de un estudio de control biológico llevado a cabo con los denominados límites de exposición profesional (VLB), que son valores de referencia para la evaluación y control de los riesgos inherentes a la exposición a los agentes químicos

presentes en los puestos de trabajo y que son aplicables a exposiciones profesionales de ocho horas diarias durante cinco días a la semana [141] y se comparan con los resultados obtenidos en este trabajo:

- En el caso del cromo, elemento cancerígeno y asociado a problemas de fertilidad, bronquitis crónica y otras enfermedades, la cantidad límite establecida para encontrarse fuera de riesgo es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (contenido en orina). Los resultados obtenidos en las soluciones que contuvieron los discos granallados con alúmina después de realizar el tratamiento térmico, muestran una concentración de iones, ya a las 24 horas, de $52 \mu\text{g L}^{-1}$, superior a la cantidad establecida como VLB. Sin embargo, se observa que la velocidad de iones disminuye con el tiempo, encontrándose tan solo $\sim 5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ después de los siguientes 6 días.

- El VLB del aluminio, elemento asociado a problemas neuronales pudiendo provocar enfermedades como el Alzheimer [142], es $60 \mu\text{g L}^{-1}$ en suero. El aluminio es el elemento principal de las partículas de alúmina y se presenta en baja proporción en las de zircona. En ambas muestras (SG-Alúmina y SG-Zircona) experimenta una liberación en la solución Ringer por debajo del VLB. Además, después del tratamiento térmico se reduce la velocidad de liberación.

- El límite para la concentración de manganeso, que está relacionado con la aparición de enfermedades como el Parkinson, es de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ en sangre. En las muestras granalladas se encuentra por debajo de esta cantidad, sin embargo en las procesadas con alúmina aumenta después del tratamiento térmico alcanzando valores superiores, ya a las 24 horas ($35 \mu\text{g L}^{-1}$), aunque en los 6 días consecutivos no se detectan iones.

Aunque los límites de exposición profesional no constituyen una barrera decisiva de separación entre situaciones seguras y peligrosas, comparando los datos de VLB con los resultados del presente estudio, se puede decir que el tratamiento térmico realizado en las muestras granalladas con partículas de alúmina aumenta la velocidad de liberación de iones cromo y manganeso, situándolos por encima de los VLB. Por su parte, el níquel también supera el límite establecido por las Directivas Europeas 94/27/EC y 2004/96/EC en estas muestras, por lo que para su aplicación en materiales para prótesis e implantes sería más apropiado utilizar otro método que fuera más eficaz frente a la inhibición de la liberación de dichos iones.

Por su parte, las muestras granalladas con partículas de zircona responden mejor al ensayo en la solución Ringer, sobre todo después del tratamiento térmico, a pesar del ligero aumento de las concentraciones de iones níquel y cromo, que en ambos casos se encuentran por debajo de los límites establecidos como peligrosos.

Por último, hay que tener en cuenta que el comportamiento de los iones metálicos liberados en los fluidos corporales se rige por la regla de la electroquímica, de modo que los iones activos se combinan inmediatamente con una molécula de agua o con un anión para formar un óxido, un hidróxido o una sal inorgánica. Por tanto, sólo hay una pequeña posibilidad de que se combinen con las biomoléculas para causar citotoxicidad, alergia, etc. Sin embargo, los iones inactivos como

el níquel no se combinan inmediatamente con agua o aniones inorgánicos, sino que sobreviven como ión durante un periodo de tiempo relativamente largo, por lo que tienen más posibilidad de combinarse con biomoléculas y producir toxicidad o alergias [129].

4.4.1.3 MATERIALES PROCESADOS CON AGUA A ALTA PRESIÓN

Los resultados obtenidos para las muestras de acero procesadas con agua indican una menor liberación de iones que las granalladas, a pesar de que el procesado con agua lleva asociado un aumento de rugosidad incluso mayor que el que se alcanza con el granallado con partículas de alúmina. Esto es debido, por un lado, a la ausencia de partículas abrasivas que actuarían como concentradores de tensiones facilitando la liberación y, por otro lado, a que el impacto del chorro de agua no aporta a la superficie la suficiente energía para generar la transformación de γ -austenita a α' -martensita.

Con respecto a los resultados obtenidos a las dos velocidades de avance, es con la inferior (condición más severa), con la que se detecta mayor concentración de iones como consecuencia de que se obtiene una superficie más erosionada, liberándose la mayor parte de hierro y silicio a las 24 horas. El níquel y el cromo sólo se detectan en pequeñas concentraciones después de los 60 días. En la muestra procesada con la velocidad superior (condición menos severa), cuya superficie presenta menor rugosidad, sólo se detectan iones níquel a los 60 días, obteniéndose prácticamente la mitad de concentración que con la otra condición.

Esta disminución de liberación de iones, sobre todo de níquel, cromo y manganeso, elementos no deseables en aplicaciones biomédicas, concuerda con trabajos preliminares [49] donde la concentración de todos los iones se encontraba por debajo de los límites de detección del equipo empleado ($< 10 \mu\text{g L}^{-1}$), y abre una buena perspectiva en la investigación de este nuevo procesado, en el que no se emplean partículas abrasivas que, como se ha comprobado, promueven la liberación de metales, no solo de la base del material sino de las propias partículas, pudiendo ser perjudiciales para la salud.

4.4.1.4 MATERIALES PROCESADOS CON “LASER PEENING”

Los resultados obtenidos en las muestras de acero procesadas con “laser peening” indican una menor liberación de iones que en las granalladas o procesadas con agua, lo que se relaciona con la menor rugosidad generada, con la ausencia de partículas abrasivas y con la ausencia de fase α' -martensita.

Muchos estudios ya han investigado el efecto beneficioso de los tratamientos con láser sobre la resistencia a la corrosión, no solo cuando el procesado es puramente mecánico [143], sino también cuando no se utilizan capas ablativas dando lugar a un procesado termo-mecánico [144-146]. Es bien conocido que el procesado con láser produce modificaciones en la superficie que pueden mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables mediante la producción de nuevas microestructuras debido a la creación de superficies aleadas y a la fusión superficial [56, 144, 147-

148]. Así pues, debido a la presión ejercida y a la temperatura alcanzada en la superficie del metal, este procesamiento modifica la química de la superficie por la difusión termo-química, modificando a su vez los perfiles de oxígeno, hierro y cromo, lo que indica la presencia de una capa de óxido [56] rica en cromo que, mediante DRX se verificó que es un FeCr_2O_4 , y mediante XPS también se observó la posible presencia de Cr_2O_3 , en las capas más superficiales, que ofrece protección frente a la corrosión y la liberación de iones. Las medidas de XPS constataron también la presencia de níquel formando parte del óxido, lo que podría explicar la pequeña liberación de este elemento, que se encuentra por debajo de los límites establecidos por las Directivas Europeas 94/27/EC y 2004/96/EC. Por otra parte, el hierro detectado podría proceder de la disolución parcial de la capa de FeCr_2O_4 . La mayor rugosidad respecto del material pulido y la formación de microgrietas y microporos por causa de la ablación y la fusión, así como la generación de tensiones residuales de tracción en la superficie, también podrían explicar la liberación de estos iones, lo que estaría en concordancia con lo reportado en un estudio de corrosión realizado en el acero 316L, en el que se comparan los efectos inducidos por el láser con y sin el empleo de capa ablativa [56].

De especial relevancia es la escasa liberación de iones níquel y la ausencia de liberación de cromo, presentando una ventaja frente a las muestras granalladas y procesadas con agua, por lo que el procesamiento de “laser peening” podría ser una buena alternativa para su aplicación en materiales utilizados en prótesis e implantes.

4.4.2 Liberación de iones en la aleación Ti6Al4V

4.4.2.1 MATERIALES PULIDOS

La concentración de los iones liberados de las muestras pulidas, tanto tratadas como sin tratar químicamente (ácido cítrico), se encuentra por debajo de los límites de detección, lo que se atribuye a que en la superficie del Ti6Al4V se forma espontáneamente una capa pasiva estable que actúa como barrera entre el medio y el sustrato [131, 149] y le confiere a la aleación una buena resistencia a la corrosión. La naturaleza de esta capa pasiva controla la liberación de iones metálicos y sus efectos asociados [150]. Varios autores [151-154] han demostrado que esta película de óxido, de espesor entre 0,5 y 10 nm [97], contiene predominantemente TiO_2 amorfo o poco cristalino y no estequiométrico [129] y pequeñas cantidades de subóxidos de TiO y Ti_2O_3 cerca de la interfase metal-óxido, detectándose además óxidos de aluminio (~ 26% en masa de Al) y vanadio (~1% en masa de V). Okazaki y col. [133, 152] ya establecieron que estos elementos están presentes como Al_2O_3 y V_2O_5 , respectivamente, o en forma de iones en sitios intersticiales o de sustitución en la matriz de TiO_2 . Esta capa de pasivado actúa en la superficie como una barrera contra la liberación de iones [155] y, al ser más gruesa y resistente que la de Cr_2O_3 que se forma en el acero inoxidable [133], es más eficaz. Además, el tiempo de regeneración de la capa de óxido es menor en el Ti6Al4V, lo que también contribuye a que se libere menor cantidad de iones [129].

Mediante tratamientos térmicos o tratamientos de deformación plástica, que promuevan estructuras favorables, se obtiene un mejor rendimiento en términos de resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de la aleación Ti6Al4V [156]. Sin embargo, en algunas condiciones especiales

tales como: transformaciones de fases inducidas por campos de tensiones, formación de textura y deformación plástica, es posible obtener un determinado comportamiento anómalo. Está demostrado que los tratamientos encaminados a desarrollar capas de óxido en la superficie de esta aleación (químicos, térmicos o electroquímicos) [97] pueden modular la liberación de iones. Mientras que los tratamientos de pasivado con ácido nítrico no alteran [131, 150] o incluso incrementan [157] la liberación de iones metálicos, el tratamiento químico con ácido cítrico [15], la oxidación térmica a 400°C / 0,75 h [158] o el tratamiento de anodizado [159] disminuyen notablemente dicha liberación.

En este trabajo se ha verificado la ausencia de liberación de iones en las aleaciones pulidas con tratamiento de ácido cítrico como consecuencia del desarrollo de una capa de óxido de mayor espesor y estabilidad que la que se genera de manera espontánea. El comportamiento del Ti6Al4V después de los procesos de deformación superficial y los tratamientos térmicos se explica a continuación.

4.4.2.2 MATERIALES GRANALLADOS SIN Y CON TRATAMIENTOS TÉRMICOS

La rugosidad de la superficie aumenta con la severidad del procesado y, como resultado, aumenta el área de la superficie disponible para la liberación de iones. Ya Burstein y Souto [160-161] demostraron que la ruptura de la capa pasiva del Ti6Al4V es inducida por la presencia de iones cloruro en solución Ringer a potenciales muy por debajo del potencial de picadura. Por tanto, es de esperar que una superficie rugosa facilite este tipo de reacciones. Sin embargo, en las soluciones procedentes de las muestras granalladas no se detectaron iones titanio ni vanadio, lo que puede estar relacionado con el espesor, la firme adherencia y la homogeneidad de la capa de óxido formada con el tratamiento con ácido cítrico.

Por otro lado, los iones constituyentes de las partículas del granallado que quedaron incrustadas en la superficie sí fueron detectados, y se liberan en cantidades algo menores que en el acero, a pesar de que la fracción de partículas incrustadas es muy superior. Como se ha mencionado anteriormente, esto es especialmente relevante en el caso del aluminio, dado su conocido potencial tóxico.

Con respecto al tratamiento térmico, este genera una capa de rutilo, TiO_2 [9, 37-38], en las muestras sometidas a 500°C / 1 hora, de mayor espesor (≤ 90 nm) [162] que la que forma el tratamiento químico, por lo que cubriría las partículas más pequeñas, evitando que liberen iones. Sin embargo, se detecta una pequeña cantidad de vanadio que podría haberse liberado a través de los poros que presenta esta capa de óxido, la cual puede contener también dicho elemento (TiAlVO_x) [162]. La liberación se produce en cantidades y velocidades que, si bien son pequeñas, hay que tenerlas en cuenta por su conocido potencial tóxico, mutagénico y genotóxico, además de carcinógeno [163].

La ausencia de liberación de iones titanio en las muestras granalladas, tanto sin como con tratamiento térmico, está en concordancia con un trabajo realizado por Okazaki y col. [164], en el que estudia la influencia del pH en esta aleación. En él demuestra que la cantidad de titanio

liberada a pH 4 y superiores se atenúa marcadamente. En el presente trabajo el pH de la solución de Ringer empleada oscila entre 6,4 y 5,5, lo que explicaría que no se detecten iones.

4.4.2.3 MATERIALES PROCESADOS CON AGUA A ALTA PRESIÓN

Las muestras de Ti6Al4V procesadas con agua sólo liberan una pequeña cantidad de vanadio, aunque por debajo de los límites establecidos como peligrosos y menor que la que se produce después del tratamiento térmico en las muestras granalladas. Esta pequeña liberación podría relacionarse con el aumento de rugosidad.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede decir que el procesado con agua a alta presión podría ser una alternativa para generar rugosidad de interés clínico sin riesgo de liberar elementos perjudiciales.

4.4.2.4 MATERIALES PROCESADOS CON “LASER PEENING”

La concentración de todos los iones de las muestras de Ti6Al4V procesadas con “laser peening” se encuentra por debajo de los límites de detección. Esto se debe, por un lado, a que la rugosidad alcanzada en las superficies es mucho menor que en las muestras tratadas con partículas o con agua y, por otro lado, a que por el efecto térmico del láser [58-59] se genera una capa de óxido de titanio (TiO), metaestable, homogénea y firmemente adherida, de espesor ~ 400 nm, sobre la que crece una delgada capa de TiO_2 y Al_2O_3 o un óxido mixto de titanio y aluminio, que inhibe la liberación de iones.

4.5 REFERENCIAS

1. Wennerberg, A., Albrektsson, T., Andersson, B., **Bone tissue response to commercially pure titanium implants blasted with fine and coarse particles of aluminum oxide.** Int J Oral Maxillofac Implants, 11 (1996) 38-45.
2. Goldberg, V.M., Stevenson, S., Feighan, J., Davy, D., **Biology of grit-blasted titanium alloy implants.** Clin Orthop Relat Res., 319 (1995) 122-129.
3. Aparicio, C., Gil, F.J., Thams, U., Muñoz, F., Padrós A., Planell, J.A., **Osseointegration of grit-blasted and bioactive titanium implants: Histomorphometry in minipigs.** . Key Eng Mater., (2004) 254-256: 737-740.
4. Goodwin, J.E., Sage, W., Tilly, G.P., **Study of Erosion by Solid Particles.** Proc. Inst. Mech. Engrs., 184 (1969-70) 279-292.
5. Aparicio, C.G., F. J. Planell, J. A. Engel, E., **Human-osteoblast proliferation and differentiation on grit-blasted and bioactive titanium for dental applications.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 13 (2002) 1105-1111.
6. Placko, H.E., Mishra, S., Weimer, J. J., Lucas, L. C., **Surface Characterization of Titanium-Based Implant Materials.** The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 15 (2000) 355–363.
7. Poorna Chander, K., Vashista, M., Sabiruddin, K., Paul, S., Bandyopadhyay, P. P., **Effects of grit blasting on surface properties of steel substrates.** Materials & Design, 30 (2009) 2895-2902.
8. Multigner, M., Ferreira-Barragáns, S., Frutos, E., Jaafar, M., Ibáñez, J., Marín, P., Pérez-Prado, M. T., González-Doncel, G., Asenjo, A., González-Carrasco, J. L., **Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties.** Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1830-1837.
9. Multigner, M., Fernández-Castrillo, P., Ferreira-Barragans, S. Gonzalez-Doncel, G., Gonzalez-Carrasco, Y. J. L., **Influence of sandblasting of Ti6Al4V alloy on the subsurface hardness and residual stresses state.** Revista de Metalurgia, 45 (2009) 52-57.
10. Multigner, M., Frutos, E., González-Carrasco, J. L., Jiménez, J. A., Marín, P., Ibáñez, J., **Influence of the sandblasting on the subsurface microstructure of 316LVM stainless steel: Implications on the magnetic and mechanical properties.** Materials Science and Engineering: C, 29 (2009) 1357-1360.
11. Multigner, M., Frutos, E., Mera, C. L., Chao, J., González-Carrasco, J. L., **Interrogations on the sub-surface strain hardening of grit blasted Ti–6Al–4V alloy.** Surface and Coatings Technology, 203 (2009) 2036-2040.
12. Anselme, K., **Osteoblast adhesion on biomaterials.** Biomaterials, 21 (2000) 667-681.
13. Puleo, D.A., Thomas, M.V., **Implant surfaces.** Dent Clin North Am, 50 (2006) 323-38, v.
14. Kim, Y.W., **Surface Modification of Ti Dental Implants by Grit-Blasting and Micro-Arc Oxidation.** Materials and Manufacturing Processes, 25 (2010) 307-310.
15. Galván, J.C., Saldaña, L., Multigner, M., Calzado-Martín, A., Larrea, M., Serra, C., Vilaboa, N., González-Carrasco, J. L., **Grit blasting of medical stainless steel:**

- Implications on its corrosion behavior, ion release and biocompatibility.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23 (2012) 657-666.
16. Wennerberg, A., Albrektsson, T., Johansson, C., Andersson, B., **Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography.** Biomaterials, 17 (1996) 15-22.
 17. Griffiths, B.J., Gawne, D. T., Dong, G., **The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying.** Wear, 194 (1996) 95-102.
 18. Bellman Jr, R., Levy, A., **Erosion mechanism in ductile metals.** Wear, 70 (1981) 1-27.
 19. Momber, A.W., Wong, Y. C., Ij, R., Budidharma, E., **Hydrodynamic profiling and grit blasting of low-carbon steel surfaces.** Tribology International, 35 (2002) 271-281.
 20. Cattoni, D., Ferrari, D., Lebedev, L., Pazos, L., Svoboda, H., **Effect of blasting on the fatigue life of Ti-6Al-7Nb and stainless steel AISI 316 LVM.** Procedia Materials Science, 1 (2012) 461-468.
 21. Aparicio, C., Gil, F. J., Fonseca, C., Barbosa, M., Planell, J. A., **Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications.** Biomaterials, 24 (2003) 263-273.
 22. Canabarro, A., Diniz, M. G., Paciornik, S., Carvalho, L., Sampaio, E. M., Beloti, M. M., Rosa, A. L., Fischer, R. G., **High concentration of residual aluminum oxide on titanium surface inhibits extracellular matrix mineralization.** Journal of Biomedical Materials Research Part A, 87A (2008) 588-597.
 23. Liu, G., Lu, J., Lu, K., **Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening.** Materials Science and Engineering: A, 286 (2000) 91-95.
 24. Rodríguez, V.F., Jiménez, J. A., Adeva, P., Bohórquez, A., Pérez, G. A., Fernández, B. J., Chao, J. (1998) **Propiedades mecánicas y mecanismos de deformación en aleaciones del sistemas Fe-xMn-3,2Al-0,2C ($12 \leq x \leq 43$).** Revista de Metalurgia. [Online] 34:Extra : 362-366 Disponible doi: 10.3989/revmetalm.1998.v34.iExtra.772
 25. Hedström, P., **Deformation and martensitic phase transformation in stainless steels**, in Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. 2007, PhD Thesis, Luleå University of Technology.
 26. Ravi Kumar, B., Sharma, S., Mahato, B., **Formation of ultrafine grained microstructure in the austenitic stainless steel and its impact on tensile properties.** Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 2209-2216.
 27. Nakada, N., Ito, H., Matsuoka, Y., Tsuchiyama, T., Takaki, S., **Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled and cold-drawn type 316 stainless steels.** Acta Materialia, 58 (2010) 895-903.
 28. Hedström, P., Lienert, U., Almer, J., Odén, M., **Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel.** Scripta Materialia, 56 (2007) 213-216.
 29. Ozgowicz, W., Kalinowska-Ozgowicz, E., Kurc, A., **Influence of plastic deformation on structure and mechanical properties of stainless steel type X5CrNi18-10.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 32 (2008) 37-40.

30. Majorell, A., Srivatsa, S., Picu, R.C., **Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures—Part I: Experimental results.** Materials Science and Engineering: A, 326 (2002) 297-305.
31. Babu, B., Lindgren, L.-E., **Dislocation density based model for plastic deformation and globularization of Ti-6Al-4V.** International Journal of Plasticity, 50 (2013) 94-108.
32. Humphreys, F.J., Hatherly, M., **Recrystallization and related annealing phenomena.** Second ed. (2004), Oxford, Elsevier Ltd. p. 574.
33. Salem, A.A., Semiatin, S.L., **Anisotropy of the hot plastic deformation of Ti-6Al-4V single-colony samples.** Materials Science and Engineering: A, 508 (2009) 114-120.
34. Roy, S., Suwas, S., **Deformation mechanisms during superplastic testing of Ti-6Al-4V-0.1B alloy.** Materials Science and Engineering: A, 574 (2013) 205-217.
35. Quispe Chino, G.A. **Trabajo en frio y sus distintas aplicaciones.** Universidad Mayor de San Andrés; Available from: <http://es.scribd.com/doc/94540381/Trabajo-en-Frio>.
36. Diaz, M., Sevilla, P., Galan, A. M., Escolar, G., Engel, E., Gil, F. J., **Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stents.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 87 (2008) 555-61.
37. Kofstad, P., **High Temperature Corrosion.** (1988) Elsevier Applied Science. p. 558
38. Saldaña, L., **Estudio in vitro de la biocompatibilidad de modificaciones superficiales de la aleación Ti6Al4V** in Departamento de Bioquímica. 2005, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 105.
39. Abdolldhi, Z., Ziaee M., A. A., Afshar, A., **Investigation of Titanium Oxide Layer in Thermal-Electrochemical Anodizing of Ti6Al4V Alloy.** International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2 (2009) 44-47.
40. Barroso Herrero, S., Ibáñez Ulargui, J., **Introducción al conocimiento de materiales.** (2014), Madrid, Edición digital. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). p. 456.
41. Ortega Clemente, A.I., **Elaboración de recubrimientos anticorrosivos por precipitación química controlada para aplicaciones biomédicas sobre el acero inoxidable AISI 316 L,** in Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada 2013, Instituto Politécnico Nacional: Altamira. p. 94.
42. Tavares, S.S.M., Fruchart, D., Miraglia, S., **A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel.** Journal of Alloys and Compounds, 307 (2000) 311-317.
43. Tavares, S.S.M., Lafuente, A., Miraglia, S., Fruchart, D., **X-ray diffraction and magnetic analysis of deformation induced martensites in a Fe-17Mn-1.9Al-0.1C steel.** Journal of Materials Science, 37 (2002) 1645-1648.
44. Lee, S.J., Park, Y.M., Lee, Y.K., **Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy.** Materials Science and Engineering: A, 515 (2009) 32-37.
45. Tomimura, K., Takaki, S., Tokunaga, Y., **Reversion Mechanism from Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steels.** ISIJ International, 31 (1991) 1431-1437.

46. Smith, H., West, D. R. F., **The reversion of martensite to austenite in certain stainless steels.** Journal of Materials Science, 8 (1973) 1413-1420.
47. Barriuso, S., Lieblich, M., Multigner, M., Etxeberria, I., Alberdi, A., González-Carrasco, J. L., **Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless waterjet peening: Characterization and viability.** Wear, 270 (2011) 634-639.
48. Arola, D., McCain, M.L., Kunaporn, S., Ramulu, M., **Waterjet and abrasive waterjet surface treatment of titanium: a comparison of surface texture and residual stress.** Wear, 249 (2001) 943-950.
49. Barriuso, S., **Procesado con agua a alta presión: Un nuevo método para solventar los efectos perjudiciales inducidos por el granallado con partículas cerámicas en el acero inoxidable quirúrgico,** in Departamento de Materiales. 2011, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 50.
50. Momber, A.W., Wong, Y.C., Budidharma, E., Tjo, R., **Surface profiling of low-carbon steel with supersonic waterjets.** Wear, 249 (2001) 853-859.
51. Azhari, A., Schindler, C., Kerscher, E., Grad, P., **Improving surface hardness of austenitic stainless steel using waterjet peening process.** Int. J. Adv. Manuf. Technol., 63 (2012) 1035-1046.
52. Daniewicz, S.R., Cummings, S.D., **Characterization of a water peening process.** J. Eng. Mater. Technol., 121 (1999) 336-340.
53. Mochizuki, H., Yokota, M., Hattori, S., **Effects of materials and solution temperatures on cavitation erosion of pure titanium and titanium alloy in seawater.** Wear, 262 (2007) 522-528.
54. Hattori, S., Maekawa, N., Kawai, Y., **Cavitation erosion of titanium alloys.** Trans. JSME, 66-648A (2000) 187-193.
55. Sano, Y., Obata, M., Kubo, T., Mukai, N., Yoda, M., Masaki, K., Ochi, Y., **Retardation of crack initiation and growth in austenitic stainless steels by laser peening without protective coating.** Materials Science and Engineering: A, 417 (2006) 334-340.
56. Peyre, P., Carboni, C., Forget, P., Beranger, G., Lemaitre, C., Stuart, D., **Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel.** Journal of Materials Science, 42 (2007) 6866-6877.
57. Benxin, W., Tugrul, O., **Micro-Manufacturing: Design and Manufacturing of Micro-Products. Chapter 6. Micro-laser processing.** First ed. (2011), New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. p. 37.
58. Rozmus, M., Kusinski, J., Blicharski, M., Marczak, J. , **Laser shock peening of a Ti6Al4V titanium alloy.** Archives of metallurgy and materials, 54 (2009) 665-670.
59. Rozmus-Górniewska, M., **Surface modifications of a Ti6Al4V alloy by a laser shock processing.** Acta Physica Polonica A, 117 (2010) 808-811.
60. Khosroshahi, M.E., Mahmoodi, M., Tavakoli, J., **Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications.** Applied Surface Science, 253 (2007) 8772-8781.

61. György, E., Pérez del Pino, A., Serra, P., Morenza, J. L., **Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd:YAG laser irradiation.** Applied Physics A, 78 (2004) 765-770.
62. Pérez del Pino, A., Fernández-Pradas, J. M., Serra, P., Morenza, J. L., **Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing.** Surface and Coatings Technology, 187 (2004) 106-112.
63. Shupyk, I., Lavis, L., Jouvard, J. M., Marco de Lucas, M. C., Bourgeois, S., Herbst, F., Piquemal, J. Y., Bozon-Verduraz, F., Pilloz, M., **Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam.** Applied Surface Science, 255 (2009) 5574-5578.
64. Lavis, L., Grevey, D., Langlade, C., Vannes, B., **The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates.** Applied Surface Science, 186 (2002) 150-155.
65. Lavis, L., Jouvard, J. M., Imhoff, L., Heintz, O., Korntheuer, J., Langlade, C., Bourgeois, S., Marco de Lucas, M. C., **Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates.** Applied Surface Science, 253 (2007) 8226-8230.
66. Shih, C.-C., Shih, Chun-Ming, Su, Yea-Yang, Su, Lin Hui Julie, Chang, Mau-Song, Lin, Shing-Jong, **Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications.** Corrosion Science, 46 (2004) 427-441.
67. Fan Xingping, F.B., Di Yuli, Lu Xiong, Duan Ke, Wang Jianxin, Weng Jie, **Preparation of bioactive TiO film on porous titanium by micro-arc oxidation.** Applied Surface Science, 258 (2012) 7584-7588.
68. Devlin, T.M., **Bioquímica. Con aplicaciones clínicas.** Fourth ed. (2004), Barcelona, Reverté. p.
69. Barriuso, S., Asensio, A., Montealegre, M.A., Carreón, H., Jiménez, J.A., González-Carrasco, J.L., **Modificación superficial de biomateriales metálicos convencionales mediante laser peening.** In Proceedings of Congreso Nacional de Materiales, Alicante, Spain, (2012)
70. Carreón, H., Barriuso, S., Porro, J.A., González-Carrasco, J.L., Ocaña, J.L., **Thermoelectric assessment of laser peening induced effects on a metallic biomedical Ti6Al4V.** Proceedings of SPIE, 8972 (2014)
71. Metal Improvement Company, I., **Shot peening Aplicaciones.** 8ª ed. p. 55.
72. Gil Sevillano, J., van Houtte, P., Aernoudt, E., **Large strain work hardening and textures.** Progress in Materials Science, 25 (1980) 69-134.
73. O'Hana, S., Pinkerton, A.J., Shoba, K., Gale, A.W., Li, L., **Laser surface colouring of titanium for contemporary jewellery.** Surface Engineering, 24 (2008) 147-153.
74. Prevéy, P., Hornbach, D., Mason, P., **Thermal residual stress relaxation and distortion in surface enhanced gas turbine engine components.** Proceedings of the 17th Heat Treating Society Conference and Exposition and the 1st International Induction Heat Treating Symposium. (1998), Materials Park, OH, D.L. Milam et.al., Lambda Technologies. p. 3-12.
75. Caballero, F.G., Capdevila, C., Alvarez, L.F., García de Andrés, C., **Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel.** Scripta Materialia, 50 (2004) 1061-1066.

76. Guetaz, V., Massardier, V., Merlin, J., Ravaine, D., Soler, M., **Determination of aluminium nitride or free nitrogen in low carbon steel.** Steel Research, 72 (2001) 245-249.
77. Brahmi, A., Borrelly, R., **Study of aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N alloy by thermoelectric power measurements.** Acta Mater., 45 (1997) 1889-1897.
78. Carreon, H., Barriuso, S., Barrera, G., González-Carrasco, J. L., Caballero, F. G., **Assessment of blasting induced effects on medical 316 LVM stainless steel by contacting and non-contacting thermoelectric power techniques.** Surface and Coatings Technology, 206 (2012) 2941-2946.
79. Lavaire, N., Merlin, J., Sardoy, V., **Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement.** Scripta Materialia, 44 (2001) 553-559.
80. Porter, D.A., Easterling, K.E., Sherif, M.Y., **Phase transformations in metals and alloys.** Third ed. (2008), United Kingdom, Taylor & Francis. p. 500.
81. Jácome, C.E., Flórez, J.M., Gordillo, G., **Study of electrical transport properties in polycrystalline CdTe thin films.** Thin Solid Films, 396 (2001) 257-263.
82. Muñoz-Morris, M.A., Valdés León, K., Caballero, F. G., Morris, D. G., **A study of changes taking place in Cu-Cr-Zr alloy during severe plastic deformation and annealing as evaluated by thermoelectric power measurements.** Scripta Materialia, 67 (2012) 806-809.
83. Capdevila, C., De Cock, T., Caballero, F. G., San Martín, D., De Andres, C. G., **Application of thermoelectric power measurements to the study of cold rolled austenitic stainless steels.** Journal of Materials Science, 44 (2009) 4499-4502.
84. Cook, B.A., Kramer, M.J., Wei, X., Haringa, J.L., Levin, E.M., **Nature of the cubic to rhombohedral structural transformation in (AgSbTe₂)₁₅(GeTe)₈₅ thermoelectric material.** J. Appl. Phys., 101 (2007) 053715.
85. Hsiu-Cheng, C., Chun-Hua, C., Yung-Kang, K., **Great enhancements in the thermoelectric power factor of BiSbTe nanostructured films with well-ordered interfaces.** Nanoscale, 5 (2013) 7017-7025.
86. De Cock, T., **Estudio y modelización de la recristalización estática de aceros ferríticos laminados en frío,** in Departamento de Física de Materiales. 2009, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 180.
87. López Cuéllar, E., Morin, M., Reyes Melo, E., Ortiz Méndez, U., Guajardo Martínez, H., Yerena Cortéz, J., **In situ strained Inconel 718 superalloy studied by thermoelectric power technique.** Journal of Alloys and Compounds, 467 (2009) 572-577.
88. Carreon, H., Nagy, P. B., Blodgett, M. P., **Thermoelectric nondestructive evaluation of residual stress in shot-peened metals.** Research in Nondestructive Evaluation, 14 (2002) 59-80.
89. Nayfeh, A.H., Carreon, H., Nagy, P.B., **Role of anisotropy in noncontacting thermoelectric materials characterization.** Journal of Applied Physics, 91 (2002) 225-231.
90. Nagy, P.B., **Non-destructive methods for materials' state awareness monitoring.** Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring, 52 (2010) 61-71.

91. Carreon, H.L., B. Faidi, W. I., Nayfeh, A. H., Nagy, P. B., **On the role of material property gradients in noncontacting thermoelectric NDE**. NDT & E International, 36 (2003) 339-348.
92. Carreon, H., Barriuso, S., Liebllich, M., González-Carrasco, J. L., Jimenez, J. A., Caballero, F. G., **Significance of the contacting and no contacting thermoelectric power measurements applied to grit blasted medical Ti6Al4V**. Materials Science and Engineering: C, 33 (2013) 1417-1422.
93. Carreon, H., **Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V**. NDT & E International, 39 (2006) 433-440.
94. Telasang, G., Majumdar, J.D., Padmanabham, G., Manna, I., **Structure–property correlation in laser surface treated AISI H13 tool steel for improved mechanical properties**. Materials Science and Engineering A 599 (2014) 255–267.
95. Stuart, C.M., **International Advanced Nondestructive Testing**, . Vol. 9. (1983), New York, Gordon and Breach. p. 177-192.
96. Hu, J., Nagy, P.B., **On the role of interface imperfections in thermoelectric nondestructive materials characterization**. Applied Physics Letters, 73 (1998) 467-469.
97. Córdoba Román, L.C., **Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente**, in Facultad de Minas 2009, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 85.
98. Ocaña, J.L., Morales, M., Porro, J.A., Iordachescu, D., Díaz, M., Lara, L.R.d., Correa, C., **Mechanical Properties Enhancement of High Reliability Metallic Materials by Laser Shock Processing**. Materials Science Forum, 706-709 (2012) 2565-2570.
99. Ocaña, J.L., Morales, M., Porro, J.A., Blasco, M., Molpeceres, C., Iordachescu, D., Gómez-Rosas, G., Rubio-González, C., **Induction of Engineered Residual Stresses Fields and Associate Surface Properties Modification by Short Pulse Laser Shock Processing**. Materials Science Forum, 638-642 (2010) 2446-2451.
100. Barriuso, S., Carreón, H., Porro, J.A., González-Carrasco, J.L., Ocaña, J.L., **Assessment of laser peening induced effects on Ti6Al4V by destructive and non-destructive techniques**. In Proceedings of 4th International Conference on Laser Peening and Related Phenomena, Madrid, Spain, (2013)
101. Kumar, N., Mishra, R.S., **Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy**. Materials Science and Engineering: A, 580 (2013) 175-183.
102. Kim, J.H., Byun, T.S., Hoelzer, D.T., Park, C.H., Yeom, J.T., Hong, J.K., **Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part II—Mechanistic models and predictions**. Materials Science and Engineering: A, 559 (2013) 111-118.
103. Honeycombe, R.W.K., **The plastic deformation of metals**. First ed. (1968), Cambridge, Edward Arnold. p. 477.
104. Courtney, T.H., **Mechanical Behavior of Materials**. Second ed. (2000), Boston, USA, McGraw-Hill. p. 733.
105. Hall, E.O., **The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results**. Proc. P. Soc. B. , (1951) 64: 747.

106. Petch, N.J., **The cleavage strength of polycrystals.** J. Iron and Steel Inst., 174 (1953) 25-28.
107. Bäumer, A., Jiménez, J.A., Bleck, W., **Effect of temperature and strain rate on strain hardening and deformation mechanisms of high manganese austenitic steels.** J. Mater. Res, 101 (2010) 705-714.
108. Singh, J., **Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steels.** J Mater Sci Mater Med, 20 (1985) 3157-66.
109. Gil, F.J., Planell, J.A., Padrós, A., Aparicio, C., **The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behavior of titanium for dental implant applications.** Dent.Mater, 23 (2007) 486-491.
110. Boller, C., Seeger, T., **Materials Data for Cyclic Loading. Part. D: Aluminium and Titanium Alloys. Materials Science Monograph.** Vol. 42D. (1987), Amsterdam Elsevier. p. 127.
111. Byun, T.S., Farrel, K., Lee, E.H., Hunn, J.D., Mansur, L.K., **Strain hardening and plastic in stability properties of austenitic stainless steels after proton and neutron irradiation.** J. Nucl. Mater., 298 (2001) 269-279.
112. **Cursos de la Univesidad Autónoma de Madrid.** <http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica4/fases%20del%20acero.htm>,
113. Frutos, E., Multigner, M., González-Carrasco, J. L., **Novel approaches to determining residual stresses by ultramicroindentation techniques: Application to sandblasted austenitic stainless steel.** Acta Materialia, 58 (2010) 4191-4198.
114. Leinenbach, C., Eifler, D., **Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface modified titanium alloys in simulated physiological media.** Biomaterials 27 (2006) 1200-1208.
115. Baleani, M., Viceconti, M., Toni, A., **The effect of sandblasting treatment on endurance properties of titanium alloy hip prostheses.** Artif. Organs, 24 (2000) 296-299.
116. Pang, J.C., Li, S.X., Wang, Z.G., Zhang, Z.F., **General relation between tensile strength and fatigue strength of metallic materials.** Mater.Sci.Eng. A, 564 (2013) 331-341.
117. Roland, T., Retraint, D., Lu, K., Lu, J., **Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment.** Scr. Mater. Sci. Eng. A, 54 (2006) 1949-1954.
118. Bhanu Sankara Rao, K., Schiffrers, H., Schuster, H., **Influence of time and temperature dependent processes on strain controlled low cycle fatigue behaviour of alloy 617.** Metal/ Trans A, 19A (1988) 359-371.
119. Bayerlein, M., Christ, H.J., Mughrabi, H., **Plasticity-induced martensitic transformation during cyclic deformation of AISI 304L stainless steel.** Materials Science and Engineering: A, 114 (1989) L11-L16.
120. Baudry, G., Pineau, A., **Influence of strain-induced martensitic transformation on the low-cycle fatigue behavior of a stainless steel.** Materials Science and Engineering, 28 (1977) 229-242.

121. Wagner, L., Lüetjering, G., **Influence of Shot Peening on the Fatigue Behaviour of Titanium Alloys In: Shot Peening**, A. (1982) Niku-Lari.Pergamon Press. p. 453-460.
122. Jiang, X.P., Wang, X.Y., Li, J.X., Li, D.Y., Man, C.S., Shepard, M.J., Zhai, T., **Enhancement of fatigue and corrosion properties of pureTi by sandblasting**. Mater. Sci. Eng., A, 429 (2006) 30-35.
123. Conforto, E., Aronsson, B.O., Salito, A., Crestou, C., Caillard, D., **Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses**. Mater. Sci. Eng., C, 24 (2004) 611-618.
124. Wagner, L., Lüetjering, G., **Influence of the Shot Peening Parameters on the Surface Layer Properties and the Fatigue Life of Ti-6Al-4V**. (1984), Chicago, IL, USA, ICSP-2,G.P.Balearand H.O.Fuchs. p. 195.
125. Srinivasan, V.S., Sandhya, R., Bhanu Sankara Rao, K., Mannan, S.L., Raghavan, K.S., **Effects of temperature on the low cycle fatigue behaviour of nitrogen alloyed type 316L stainless steel**. Int J Fatigue, 13 (1991) 471-478.
126. Edwards, P., Ramulu, M., **Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti-6Al-4V**. Materials Science and Engineering: A, 598 (2014) 327-337.
127. Rubio-González, C., Felix-Martinez, C., Gomez-Rosas, G., Ocaña, J.L., Morales, M., Porro, J.A., **Effect of laser shock processing on fatigue crack growth of duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering: A, 528 (2011) 914-919.
128. Morales, M., Ocaña, J.L., Molpeceres, C., Porro, J.A., García-Beltrán, A., **Model based optimization criteria for the generation of deep compressive residual stress fields in high elastic limit metallic alloys by ns-laser shock processing**. Surface & Coatings Technology, 202 (2008) 2257-2262.
129. Hanawa, T., **Metal ion release from metal implants**. Materials Science and Engineering: C, 24 (2004) 745-752.
130. Black, J., Hastings, G., **Handbook of Biomaterial Properties**. (1998), London, Chapman & Hall. p. 589.
131. Browne, M., Gregson, P. J., **Surface modification of titanium alloy implants**. Biomaterials, 15 (1994) 894-898.
132. Wisbey, A., Gregson, P. J., Peter, L. M., Tuke, M., **Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials**. Biomaterials, 12 (1991) 470-473.
133. Okazaki, Y., Tateishi, T., Ito, Y., **Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films**. Materials Transactions, JIM, 38 (1997) 78-84.
134. Cahoon, J., Paxton, H., **Metallurgical analyses of failed orthopedic implants**. J. Biomed. Mater. Res., 2 (2004) 1-22.
135. Reclaru, L., Lüthy, H., Ziegenhagen, R., Eschler, P. Y., Blatter, A., **Anisotropy of nickel release and corrosion in austenitic stainless steels**. Acta Biomaterialia, 4 (2008) 680-685.
136. Sun, Z.L., Wataha, J. C., Hanks, C. T., **Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation**. Journal of Biomedical Materials Research, 34 (1997) 29-37.

137. Zhilin Li, W.L., Juncai Qi, **The effect of electrochemically induced annealing on the pitting resistance of metastable austenite stainless steel.** Metallurgical and Materials Transactions A, 37 (2006) 435-439.
138. Takada, Y., Takahashi, N., Okuno, O. , **Electrochemical behaviour and released ions of the stainless steels used for dental magnetics attachments.** . 6th International Conference on Magnetic Applications in Dentistry, (March 1-20, 2007, S011)
139. Herting, G., Odnevall Wallinder, I. Leygraf, C., **Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body fluids.** Corrosion Science, 49 (2007) 103-111.
140. Ratner, B., **Notes on biocompatibility and testing.** Biomater Sci. , (2000; Sections 4.2, 5.2, 5.3)
141. Camacho, T., Pallas, E., **Uso racional de los biomarcadores en toxicología laboral.** Laboratorio de Análisis Clínicos Lema-Bandín, American College of Medical Toxicology. http://www.lmee-svmt.org/panel/uploads/110823_TOXICOLOGIA_LABORAL.pdf,
142. Garruto, R.M., Brown, P., **Tau protein, aluminium, and Alzheimer's disease.** The Lancet, 343 (1994) 989.
143. Peyre, P., Scherpereel, X., Berthe, L., Carboni, C., Fabbro, R., Béranger, G., Lemaitre, C., **Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance.** Materials Science and Engineering A, 280 (2000) 294-302.
144. Stewart, J., Wells, D. B., Scott, P. M., Bransden, A. S., **The Prevention of IGSCC in Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting.** Corrosion, 46 (1990) 618-620.
145. Dayal, R.K., **Laser surface modification for improving localised corrosion resistance of austenitic stainless steels.** Surface engineering, 13 (1997) 299-302.
146. Kalainathan, S., Sathyajith, S., Swaroop, S., **Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel.** Optics and Lasers in Engineering, 50 (2012) 1740-1745.
147. Kwok, C.T., Man, H. C., Cheng, F. T., **Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels.** Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 295-304.
148. Lu, J.Z., Luo, K.Y., Yang, D.K., Cheng, X.N., Hu, J.L., Dai, F.Z., Qi, H., Zhang, L., Zhong, J.S., Wang, Q.W., Zhang, Y.K., **Effects of laser peening on stress corrosion cracking (SCC) of ANSI 304 austenitic stainless steel.** Corrosion Science, 60 (2012) 145-152.
149. Vasilescu, E., Drob, P., Raducanu, D., Cinca, I., Mareci, D., Calderon Moreno, J. M., Popa, M., Vasilescu, C., Mirza Rosca, J. C., **Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids.** Corrosion Science, 51 (2009) 2885-2896.
150. Browne, M., Gregson, P.J., **Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release.** Biomaterials, 21 (2000) 385-392.
151. Ask, M., Lausmaa, J., Kasemo, B., **Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V.** Applied Surface Science, 35 (1989) 283-301.

152. Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y., Tateishi, T., **Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V.** *Biomaterials*, 19 (1998) 1197-1215.
153. Hernández de Gatica, N.L., Jones, G. L., Gardella Jr, J. A., **Surface characterization of titanium alloys sterilized for biomedical applications.** *Applied Surface Science*, 68 (1993) 107-121.
154. Pham, M.T., Zyganow, I., Matz, W., Reuther, H., Oswald, S., Richter, E., Wieser, E., **Corrosion behavior and microstructure of titanium implanted with α and β stabilizing elements.** *Thin Solid Films*, 310 (1997) 251-259.
155. Ibriş, N., Mirza Rosca, J. C., **EIS study of Ti and its alloys in biological media.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 526 (2002) 53-62.
156. **Handbook Titanium alloys, ASM Int.1994, ISBN 0-87170-481-1, 50.**
157. Callen, B.W., Lowenberg, B. F., Lugowski, S., Sodhi, R. N. S., Davies, J. E., **Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release.** *Journal of Biomedical Materials Research*, 29 (1995) 279-290.
158. Lee, T.M., Chang, E., Yang, C. Y., **A comparison of the surface characteristics and ion release of Ti6Al4V and heat-treated Ti6Al4V.** *Journal of Biomedical Materials Research*, 50 (2000) 499-511.
159. Valentí, J., Guasch, J., Sevilla, P., Gil, F. J. , **Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico.** *Biomecánica*, 12 (2004) 24-30.
160. Burstein, G.T., Souto, R. M., **Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution.** *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1881-1888.
161. Souto, B.M., Burstein, G. T., **A preliminary investigation into the microscopic depassivation of passive titanium implant materials in vitro.** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7 (1996) 337-343.
162. Pacha-Olivenza, M.A., Gallardo-Moreno, A. M., Méndez-Vilas, A., Bruque, J. M., González-Carrasco, J. L., González-Martín, M. L., **Effect of UV irradiation on the surface Gibbs energy of Ti6Al4V and thermally oxidized Ti6Al4V.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 320 (2008) 117-124.
163. Rodríguez-Mercado, J.J., Altamirano-Lozano, M. A., **Vanadio: Contaminación, metabolismo y genotoxicidad.** *Rev. Int. Contam. Ambient*, 22 (2006) 173-189.
164. Okazaki, Y., Gotoh, E., **Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro.** *Biomaterials*, 26 (2005) 11-21.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los esfuerzos de la comunidad científica para mejorar la osteointegración, fijación y estabilidad mecánica del 316 LVM y Ti6Al4V se han concentrado en la creación de superficies rugosas mediante granallado, principalmente con partículas de zircona (acabado fino) o alúmina (acabado grueso). El objetivo general de este trabajo ha sido profundizar en el conocimiento de los efectos inducidos por dichos tratamientos, estudiar las ventajas de tratamientos térmicos adicionales y analizar el potencial de técnicas avanzadas mediante procesado con agua a alta presión y “laser peening”, orientadas a aumentar la rugosidad, sin comprometer la biofuncionalidad y la liberación de iones de los biomateriales tratados.

Las conclusiones más relevantes del estudio se resumen en los siguientes puntos:

- 1- El granallado causa un aumento de la **rugosidad**, especialmente cuando se utilizan partículas de alúmina. Su geometría angular y el mayor tamaño hace que sean más abrasivas que las de zircona (esféricas). El procesado con agua puede inducir rugosidades similares con la ventaja adicional de no presentar incrustaciones de partículas. El “laser peening” da lugar a rugosidades inferiores y desarrolla capas de óxidos submicrométricas, continuas y bien adheridas.
- 2- Todos los procesos producen **erosión** (pérdida de material), especialmente en las superficies tratadas con agua, a pesar de que el chorro no contiene partículas abrasivas. Esto implica que es necesario optimizar este procesado mediante la utilización de presiones más bajas o velocidades de avance más rápidas y modular la rugosidad controlando el nivel de solape entre pasadas del chorro de agua.
- 3- El nivel de **deformación plástica** superficial es mayor en las probetas granalladas que en las procesadas con agua, debido a la mayor energía de impacto de las partículas. Las muestras procesadas con “laser peening”, sin embargo, presentan muy poca deformación plástica, ya que la energía de impacto del láser es mucho menor y la velocidad de deformación varios órdenes de magnitud superior ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$). Este hecho explica por qué sólo las probetas de acero granalladas presentan α' -martensita en la zona afectada por la deformación. La elevada capacidad del acero inoxidable de endurecer por deformación explicaría también la menor incrustación de partículas de alúmina respecto al Ti6Al4V (15% en masa en el acero frente a 80% en la aleación de titanio).
- 4- Tanto en las muestras granalladas como procesadas con agua se generan importantes **tensiones residuales de compresión** debido a la heterogeneidad en la deformación. Sin embargo, en las procesadas con “laser peening” se crean tensiones residuales de tracción, ya que este procesado induce muy poca deformación y lleva asociado un importante efecto térmico que podría haber producido la relajación de las tensiones residuales.

- 5- El notable **endurecimiento** del 316 LVM tanto granallado como procesado con agua se debe a la combinación del alto grado de afinamiento de grano, la alta densidad de dislocaciones y maclas, y las tensiones residuales de compresión. En las muestras granalladas contribuye además la fase α' -martensita, más dura que la γ -austenita. El menor endurecimiento del Ti6Al4V se debe a que en este caso sólo contribuye la densidad de dislocaciones y las tensiones residuales de compresión, aunque también puede estar relacionado con su bajo coeficiente de endurecimiento por deformación ($n \sim 0,07$ frente a $\sim 0,3$ para el acero). La ausencia de endurecimiento en las muestras procesadas con “laser peening” se debe a la pequeña deformación y a la generación de tensiones residuales de tracción.
- 6- La **resistencia a la fatiga** de las **muestras granalladas** depende del balance entre los elementos que ejercen un papel beneficioso (afino de grano, endurecimiento por deformación, tensiones residuales de compresión) y un papel perjudicial (incrustación de partículas, rugosidad, martensita). El menor límite de fatiga de las **muestras procesadas con agua**, sin embargo, se relaciona con la ondulación adicional generada por los surcos que forma el chorro de agua, que actúan como concentradores de tensiones. Se ha comprobado que modificando los parámetros de procesado (velocidad de avance, presión y solape entre pasadas consecutivas del chorro de agua), se puede reducir la rugosidad y la ondulación, aumentando la resistencia a la fatiga. La presencia de tensiones residuales de tracción en las **muestras procesadas con “laser peening”** son la causa de su peor comportamiento a fatiga.
- 7- El **tratamiento térmico** de los materiales granallados debe seleccionarse teniendo en cuenta su efecto en la microestructura pero también en el estado de tensiones residuales. Así, en 316 LVM, el tratamiento de 700°C / 2 min ha resultado ser una herramienta eficaz para minimizar la caída en la resistencia a la fatiga, y en el caso de las muestras granalladas con partículas de zircona, reduce la liberación de algunos iones. Sin embargo, en el Ti6Al4V, el tratamiento térmico (500°C / 1h) provoca una disminución de la resistencia a la fatiga, lo que cuestionaría su uso en componentes sometidos a carga cíclica. La menor liberación de iones, sin embargo, lo hace interesante en aplicaciones sin cargas o con cargas principalmente de compresión.
- 8- El procesado con **agua a alta presión** (sin abrasivos) es muy eficaz para generar rugosidades de interés clínico, sin contaminación superficial, evitando la formación de martensita y minimizando la liberación de iones. Una disminución de la presión y/o un aumento de la velocidad de avance, y la utilización de múltiples pasadas podría reducir el nivel de erosión y generar superficies más homogéneas (sin ondulación).
- 9- El procesado de **“laser peening”** (sin capas ablativas) provoca un aumento de la rugosidad y genera una capa de óxido fina y muy bien adherida, que inhibe la liberación de iones. El tratamiento con láser podría ser considerado una alternativa a los tratamientos térmicos convencionales de oxidación permitiendo su aplicación selectiva.

- 10- Las medidas de **poder termoeléctrico (método de punta caliente)** han permitido confirmar la presencia de una alta densidad de defectos en las muestras granalladas y procesadas con agua, evidenciándose también la presencia de un gradiente con la profundidad. Se ha demostrado que las contribuciones al PTE para las aleaciones en estudio son el aumento de la densidad de dislocaciones y maclas, no siendo sensible a las fronteras de grano en presencia de otros factores.
- 11- Las medidas de **densidad de flujo magnético (método magnético de poder termoeléctrico)** ponen de manifiesto la presencia de tensiones residuales así como su relajación después de los tratamientos térmicos. Con estas medidas se ha demostrado además la presencia de la fase ferromagnética α' -martensita en las muestras de acero granalladas.
- 12- En las muestras procesadas con “**laser peening**”, las medidas de **poder termoeléctrico y densidad de flujo magnético** ponen de manifiesto la presencia de defectos no detectados mediante las técnicas convencionales empleadas en este trabajo, lo que evidencia la sensibilidad de esta técnica para detectar pequeños cambios inducidos por el procesado.

SUMMARY

1. OBJECTIVES

General objective

Comparative study of the induced effects in two metallic biomaterials (316 LVM and Ti6Al4V) by three surface modification techniques based on severe plastic deformation processes: grit blasting (with or without thermal treatments), water jet peening and laser peening.

Technological and scientific objectives

Technological: To obtain surface roughness of clinical interest without compromising biofunctionality and ions release behavior of materials.

Scientific: To study the topographic, microstructural and mechanical evolution produced in 316 LVM and Ti6Al4V during surface modification processes and thermal treatments, by means of both conventional and non destructive techniques, the last mentioned based on thermoelectrical power, and correlate that evolution to fatigue behavior and *in vitro* ion release in a simulated physiological solution.

2. INTRODUCTION

Biomaterials are intended to interact with biological systems to evaluate, treat, augment or replace tissues, organs or body functions [1]. The main requirements to biomaterials for implantation in the body are: corrosion resistance, biocompatibility (the ability of the material to be accepted by the environment around it or tolerated by the body [2-3]), bioadhesion (the phenomenon whereby the natural and synthetic materials adhere to biological surfaces [4]), biofunctionality (the adequate mechanical properties, especially fatigue resistance and Young modulus as near as possible to the bone [5]), processability and availability [6].

Among the surgical treatments used in orthopedic and trauma surgery, prosthetic joint replacement has been one of the main achievements of the last century. The joint replacement surgery allows the reconstruction of a damaged joint by using prosthesis, restoring mobility or restoring function. The most commonly replaced joints are the hip and knee.

Metals are the most used materials in applications where the support and load transfer is required, due to its high mechanical strength [7], that combines with good corrosion resistance and reasonable *in vitro* and *in vivo* biocompatibility [8]. Currently, metallic materials commonly employed in the field of orthopedic surgery are stainless steel, cobalt based alloys and titanium and its alloys. Each material has advantages and disadvantages resulting from the differences in processing and in the chemical nature of the passivation layer. The biocompatibility of most metallic biomaterials is based on a passive oxide layer that is always present on the surface of the metal and is quickly restored (milliseconds) after having been damaged. These oxide layers show an inert behavior to the surrounding tissue, so that the chemical bond between a metal implant with the tissue, as observed between the bioactive ceramics such as hydroxyapatite, and bone, is

unlikely, and the adhesion between the bone and the metal will primarily be of a mechanical nature. After implantation, the metallic materials are spontaneously encapsulated by fibrous tissue, up to 200 μm in thickness, due to a local inflammatory reaction directed to attenuation of aggression produced by the implantation. Biotolerant materials such as austenitic stainless steel and cobalt-chromium based alloys, promote a thicker fibrous capsule than bioinert materials such as titanium or its alloys. This tissue prevents the integration of the implant to the bone, weakening the bond between both surfaces [9], allowing ions and microparticles diffusion and deteriorating the mechanical stability and biological interface. Furthermore, ions can lead to a variety of adverse tissue reactions and / or hypersensitivity reactions [7].

Changes in the topography of a metallic biomaterial favor bone anchorage, shorten time of osseointegration and achieve greater load transfer between the bone and the implant. Efforts to improve osseointegration have been addressed by creating rough surfaces that increase the surface area available for bone apposition to the implant (mechanical lock) and optimize fixation and stability.

In this thesis we have performed topographic modification treatments in order to increase the surface roughness, through surface modification techniques based on severe plastic deformation, as described below.

Grit blasting: is the mechanical abrasion of the surface by using ceramic particles (mostly ZrO_2 , Al_2O_3 or SiO_2), with different sizes and geometries, which impact against the implant. This treatment produces a surface with severe plastic deformation which causes an increase in roughness and grain refinement in a thin region below the blasted surface, as well as the generation of compressive residual stresses with a maximum value near the surface [10-14]. It is known that this compression stress state retards crack initiation and / or slows its propagation, resulting in greater fatigue strength [15-17]. However, surface contamination with embedded particles that may act as stress concentrators may reduce fatigue strength [10, 18], besides increasing ion release [19]. Additionally, heat treatments were performed in grit blasted materials, in order to protect the surfaces against the release of ions and / or modify the microstructure to improve the fatigue behavior.

Water jet peening: is an alternative process to create rough surfaces. This process was initially implemented to cut materials by impacting with a water jet, containing abrasives, at high speed. Decreasing the pressure of the water jet without abrasives and / or increasing the speed of the trajectory on the surface, it can be simply obtained an increase of the surface roughness and the localized plastic deformation of the material [20]. With the increase of the duration of impact, compressive residual stresses may increase in the sub-surface [21].

Laser peening: is the process that consists in impacting the surface with a laser radiation that generates plasma confined by an aqueous medium. The shock wave penetrates into the material. It is a relatively new surface modification technique and has proved to be very effective in improving the fatigue behavior of many metals and alloys. Potential applications are intended for the aerospace and automotive industry, which usually do not require rough surfaces [22-24]. However,

when no ablative layers are used (black paintings, thin sheets of aluminum, etc.), it is possible to achieve a certain level of roughness [25-26]. Compressive residual stresses generated by the laser peening process reach greater depths than other surface modification techniques, such as shot peening [27] or grit blasting [11, 14, 28], reaching depths of up to 1 mm, delaying the propagation of cracks and improving the fatigue behavior of the material.

3. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

In the present work we have investigated two widely used alloys for orthopedic and dental implants: 316 LVM austenitic stainless steel and Ti6Al4V ELI titanium alloy with mill annealed microstructure.

Surface modification techniques used to increase the surface roughness were grit blasting, water jet peening and laser peening, described in the introduction. The topography and the microstructure of the modified samples were analyzed, as well as the residual stress evolution, subsurface hardening, fatigue behavior and *in vitro* ion release.

In addition, heat treatments were performed on grit blasted samples in order to study the topographic and microstructural evolution and carry out the same comparative study.

The characterization of the surface topography was performed using mechanical and optical profilometry, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Microstructural characterization of the cross sections was performed using OM and SEM. Magnetic characterization was performed by magnetic force microscopy (MFM) with the support of the atomic force microscopy (AFM) and by measuring the hysteresis loop. Residual stresses were determined by XRD.

Additionally, we used the Thermoelectric Power (TEP) technique in order to obtain information about the global changes introduced by surface modification processes, and correlate them with changes observed by conventional techniques.

Mechanical behavior of the modified samples was analyzed by Vickers microhardness and fatigue tests. To establish the maximum load to be applied in the fatigue tests, the yield strength of the as received materials was determined by compression tests.

Ion release assay was performed in a simulated physiological solution with chlorides. The analysis for the determination of ions released was performed by ICP-MS equipment.

4. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Topographic and microstructural evolution

Surface roughness of stainless steel 316 LVM and titanium alloy Ti6Al4V increases after being subjected to grit blasting with alumina and zirconia particles, water jet peening and laser peening.

The influence of the nature of the particles on the erosion and the roughness of different materials has been previously studied by several authors [29-31]. One of the most important features is the distribution in the particle size, but also the hardness and the morphology. Alumina particles are larger (~ 1 mm) than zirconia ones (150 - 250 microns) and have an angular geometry eroding the surface more than zirconia particles, which are substantially spherical. Alumina particles also have a higher hardness (HV ~ 2100) than zirconia (500-800 HV), which contributes to the further wear of the surface and to obtain higher roughness.

Roughness achieved is consistent with those found in the literature [11, 13-14, 17, 32] and corresponds well with the levels required for its application in orthopedic and dental implants, according to studies *in vitro* [14, 19, 33-35] and *in vivo* [36-39].

Blasting particles can fragment to smaller size depending on impact velocity and, ultimately, the kinetic energy [40]. Therefore, in addition to material properties, the degree of fragmentation is important in determining the erosion behavior [29]. Likewise, adhesion of parts of the particles at the surface due to the high impact speed can change its physical and chemical quality, which can affect all reactions and interactions of the metal surface [31, 41-42].

Heat treatments performed on grit blasted samples generate an oxide layer on the surface [43-45]. In the steel it was mostly Fe_2O_3 and Cr_2O_3 , and no roughness or mass changes were observed, so that the thickness of the oxide layer must be very thin. In titanium alloy the oxide was TiO_2 , and no significant mass variation was observed. However, a change in the surface roughness was detected, which could be related to a heterogeneous growth of the oxide layer, because of the presence of two different phases (α and β) [44].

Water jet peening also generates rough surfaces, in the order of those obtained by grit blasting, and mass loss of major magnitude when processed with the most severe pressure and speed parameters for both the steel and the titanium alloy [46]. Therefore, surface roughness and loss of material depends largely on the processing parameters, particularly the speed of advance of the water jet, pressure and degree of overlap between adjacent paths [47].

Laser peening without ablative layers leads to a greater increase in surface roughness than with such layers, because of the direct ablation of the material [26]. However, the roughness is smaller than achieved with grit blasting or water jet peening. These differences could be explained by differences in the erosion mechanism. While the blasting and water jet causes a mixture of micro-cutting and forging [32, 48-50], processing with laser peening results in ablation and melting the material, generating more homogeneous surfaces without foreign matter contamination. Due to the pressure and temperature to which the surfaces are subjected during laser peening, surface chemistry changes as a result of thermo-chemical diffusion. The combination of ablation and melting on the surface generates micro-porous oxide layers in 316 LVM [26] (mostly FeCr_2O_4) and Ti6Al4V [51-55] (mostly TiO), with micro-cracks, which contribute to the increase in roughness [26, 56-57]. This treatment, therefore, promotes a high degree of purity in the surface which could result in a good osseointegration and high stability for use in implants requiring roughness ≤ 1 μm [58]. Furthermore, these oxide layers could be of great interest for use in implants, because if they

are bioactive, they could generate a specific biological response at the interface of the material with the tissue resulting in a direct bond between both [59].

On the other hand, X-ray diffraction technique was used to determinate surface strain of the alloys. The broadening and shifting of the peaks corresponding to the 316 LVM γ phase and Ti6Al4V α and β phases, relative to those of the polished samples, revealed a deformed microstructure and the presence of stacking faults. Grit blasted were the most deformed samples, followed by water jet peened and laser peened ones, the latter reaching very little deformation, due to the different deformation mechanisms. While grit blasting and water jet peening are cold work processes, laser peening produces very little cold work due to high strain rates ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$), as it is a process based on the propagation of pressure waves [60].

Differences in strain levels correlate well with the microstructural changes observed by SEM. Close to grit blasted and water jet peened surfaces initial microstructure of steel is considerably refined. According to a previous study [14], the average initial size of 25 μm could be reduced to approximately 100 nm on blasted samples, and a similar effect can be expected in the case of the water jet peened samples. Grit blasted Ti6Al4V also presents a refined microstructure. The initial average grain size of 4 μm of α phase could be reduced to approximately 100 nm and β phase undergo a flattening due to the pressure exerted on the surface, which denotes a severely deformed region. The subsurface of water jet peened Ti6Al4V samples, however, show no appreciable microstructural changes by SEM. Below this area, grit blasted and water jet peened steel, as well as grit blasted Ti6Al4V exhibit a deformed region in which the grain size is increased with increasing distance to the surface. In the case of grit blasted steel fine parallel lines are also presented with different orientations, which may be slip bands [61] and / or strain induced twins [14]. Furthermore, strain induced α' -martensite was detected. The third and deeper area presents larger grains, with still some strain. Microstructure in a deeper region reaches the size and morphology of the starting material.

Although the boundaries between these three zones are not well defined, the depth varies depending on the type of particle or the water jet peening parameters. The depth is greater when dealing with particles than with water, and when the particles are alumina and the water jet peening parameters are more severe.

When heat treatments are applied on grit blasted specimens, in addition to the reversion of the α' -martensite phase in stainless steel, an evolution of the microstructure during annealing is observed showing an early stage of recovery, for short heating times, and recrystallization and grain growth, for long heating times, in both alloys.

On the other hand, laser peened steel samples only show an affected region of about 1 μm thick, less than the other processes, while Ti6Al4V samples present no signs of strain. This result is consistent with lower strain levels detected by XRD and with the less cold work induced by this process in comparison with grit blasting and water jet peening.

Residual stresses of every sample were measured by XRD. Grit blasted specimens present compressive residual stresses of greater magnitude than those samples processed with water jet peening, while laser peened samples present tensile residual stresses.

Thermoelectric power measurements correlate well with microstructural changes and it was possible to determinate the presence of residual stress through this method.

4.2 Fatigue behaviour

There are factors that positively affect the fatigue behaviour and others that adversely affect it. Grain refining, surface hardening and compressive stresses contribute to inhibiting nucleation and / or propagation of fatigue cracks. However, roughness, scratch, etc., on the surface, act as stress concentrators favoring nucleation of cracks.

Grit blasting causes a sub-surface hardening, refinement of the microstructure and compressive residual stresses. However, the increase of surface roughness and the high mass fraction of embedded alumina particle fragments play a detrimental role decreasing fatigue resistance of steel and titanium alloy. On the contrary, the lower surface roughness and the less mass fraction of adhered zirconia fragments, make the fatigue strength to increase in both alloys.

After short times of heat treatment, the absence of martensite in the steel eliminates preferential crack initiation sites associated with this phase, increasing the fatigue life. However, after long periods, the residual stresses are relaxed and the microstructure is partially recovered, which contributes to the decrease of the fatigue resistance. The same applies to grit blasted titanium alloy.

The worst fatigue behavior is presented by the water jet peened samples, and is due to the higher roughness and the generation of deep waviness because of the path of the water jet. It has been observed that increasing the speed of advancement of the path and / or decreasing the pressure and increasing the overlap between adjacent tracks, the fatigue strength increases gradually, without compromising the desired surface roughness levels.

Laser peened samples exhibit low fatigue life, which is consistent with the low induced strain and the presence of tensile residual stresses on the surface.

4.3 *In vitro* ion release

Ion release is particularly important when dealing with toxic (Al, V, Cr) [62] or allergens (Ni) [63] elements.

In vitro ion release from grit blasted 316 LVM and Ti6Al4V samples increases in comparison with polished materials. It is related to the increase of surface roughness and embedded particles, which act as stress concentrators, allowing the ion release in simulated physiological solution [19, 64]. The effect is more pronounced when blasting with alumina than with zirconia. In addition to the surface features, which have a high influence on the corrosion behavior, there are other factors which also affect, as the volume fraction of the α' -martensite phase on the surfaces of blasted steel,

that may worsen corrosion resistance of 316 LVM [19, 65], due to structural inhomogeneities that would increase the density of pitting [14]. The strain-induced martensite is a major cause of corrosion of steels exposed to a medium containing chloride and can induce the ion release in the solution [19]. Moreover, the elements constituting the particles are also released, as the particles are in direct contact with the solution.

When samples are heat treated, the oxide layer formed on the surface plays a protective role against corrosion and ion release; however, some elements forming part of the oxide are easily released, since they are in direct contact with the solution. On the other hand, ions that are part of the particles are less released because the smaller particles are protected by the oxide layer.

Despite the higher surface roughness generated by water jet peening, the absence of embedded particles reduces the ions release by these samples [66]. Furthermore, the absence of martensite in the steel samples also contributes to the slower ions release.

Laser peened samples also present decreased ion release, which is associated with the smaller roughness, absence of embedded particles and absence of strain-induced martensite, as well as with the formation of an oxide layer thicker than that generated with heat treatments, firmly attached [25, 67-68], [69-70].

5. CONCLUSIONS

1- Grit blasting causes an increase of roughness, particularly when alumina particles are used. Water jet peening induces similar roughness with the advantage of having no particle scale. Laser peening results in lower roughness and submicron, continuous and well adhered oxide layer.

2- All processes produce erosion (material loss) especially through water jet peening in spite of the absence of abrasive particles. This implies the necessity of reducing pressures or increasing speeds and controlling the level of overlap.

3- Surface plastic deformation in blasted samples is greater than in water jet peened ones due to the higher impact energy. Laser peened samples have very little plastic deformation because the impact energy of the laser is much lower and the strain rate is higher ($\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$). This explains why only grit blasted steel specimens present α' - martensite in the area affected by the deformation. The higher strain hardening exponent of stainless steel also explains the lower embedded alumina particles (15% for 316 LVM *versus* 80% for Ti6Al4V).

4- Both grit blasting and water jet peening generate significant compressive residual stresses due to the heterogeneity of the deformation. However, laser peening develops tensile residual stresses, as this processing generates very little deformation due to high strain rates, and the thermal effect of the laser that could induce thermal residual stresses relaxation.

5- The remarkable hardening of both, grit blasted and water jet peened 316 LVM, is due to the combination of the greater refinement of grain size, high density of dislocations, twins, and compressive residual stresses. In addition, the martensitic transformation in grit blasted specimens

contributes to hardening. The lower hardening of Ti6Al4V is because in this case only dislocation density and compressive residual stress are contributing. On the other hand, this can be also related to its lower strain hardening exponent ($n \sim 0.07$ versus ~ 0.3 for steel). The absence of hardening in laser peened samples is due to the small deformation and the generation of tensile residual stresses.

6- If we consider the global effects induced by each of the processings we can conclude that the fatigue strength will depend on the balance between the elements that have a beneficial role (refined grain size, strain hardening, compressive residual stresses) and a detrimental role (embedded particles, roughness, martensite). The lower limit of fatigue of the water jet peened samples is related to the additional waviness generated by the water jet path, which acts as stress concentrators. It has been found that by modifying the processing parameters (speed and pressure), and the overlap between consecutive passes of the jet, it is possible to reduce the surface roughness and waviness, and thus increasing fatigue. The presence of tensile residual stresses in laser peened samples is the cause of their worse fatigue behavior.

7- Heat treatment conditions of grit blasted material should be selected taking into account their effect on the microstructure but also the state of residual stresses. Thus, 316 LVM (700°C/2 min) has proved to be a useful tool to minimize the drop of fatigue resistance, and, in the case of zirconia blasted samples, reduces the release of ions. However, in Ti6Al4V, heat treatment leads to a drop in the fatigue resistance, which would question its use in components subject to cyclic load. The minor release of ions, however, makes them interesting for applications without load.

8- Water jet peening (without abrasives) is very effective for generating roughness of clinical interest, without surface contamination, avoiding formation of martensite and minimizing the release of ions. A decrease of pressure and / or an increase in speed, and the use of multiple passes may reduce the erosion rate and generate more homogeneous surfaces (without waviness).

9- Laser peening (without ablative layers) causes an increase in roughness and generates a thin and well adhered oxide layer, which inhibits the release of ions. Laser peening may be considered an alternative to conventional oxidation heat treatment allowing for selective application.

10- Thermoelectric power (TEP) measurements (hot tip method) have confirmed the presence of a high density of defects on grit blasted and water jet peened specimens, demonstrating also the presence of a gradient with depth. It has been shown that contributions to the TEP in the alloys under study are the increase of dislocations density and twins, this technique not being sensitive to the grain boundaries in the presence of the other factors.

11- Magnetic flux density measurements (magnetic method of TEP) show the presence of residual stresses and their relaxation after heat treatments. These measurements have also demonstrated the presence of ferromagnetic α' -martensite phase in grit blasted steel samples.

12- In laser peened samples, thermoelectric power and magnetic flux density measurements reveal the presence of undetected defects by conventional techniques used in this work, which shows the sensitivity of this technique to detect small changes induced by this processing.

6. REFERENCES

1. Williams, D.F., **The Williams dictionary of biomaterials**. (1999), Liverpool, Liverpool University Press. p. 349.
2. Williams, D., **Revisiting the definition of biocompatibility**. Med Device Technol, 14 (2003) 10-3.
3. Williams, D., **On the mechanisms of biocompatibility**. Biomaterials, 29 (2008) 2941-2953.
4. Palacio, M.L.B., Bharat, B., **Bioadhesion: a review of concepts and applications**. Phil. Trans. R. Soc. A, 370 (2012) 2321-2347.
5. Fumio, W., Atsuro, Y., Mamoru, O., Toshio, H., Hideomi, K., Motohiro, U., Takao, K., **Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application**. Composites Science and Technology, 64 (2004) 893-908.
6. Black, J., Hastings, G., **Handbook of Biomaterial Properties**. (1998), London, Chapman & Hall. p. 589.
7. Planell, J.A., **Bone repair biomaterials**. Woohead Publishing Limited., (2009) 154-193.
8. Hallab, N.J., Jacobs, J.J., **Chapter II.5.6 - Orthopedic Applications**, in Biomaterials Science (Third Edition), B.D. Ratner, Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., Editors. 2013, Academic Press. p. 841-882.
9. Santavirta, S., Gristina, A., Konttinen, Y.T., **Cemented versus cementless hip arthroplasty A review of prosthetic biocompatibility**. Acta Orthopaedica Scandinavica, 63 (1992)
10. Leinenbach, C., Eifler, D., **Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface modified titanium alloys in simulated physiological media**. Biomaterials 27 (2006) 1200-1208.
11. Multigner, M., Fernández-Castrillo, P., Ferreira-Barragans, S. Gonzalez-Doncel, G., Gonzalez-Carrasco, Y. J. L., **Influence of sandblasting of Ti6Al4V alloy on the subsurface hardness and residual stresses state**. Revista de Metalurgia, 45 (2009) 52-57.
12. Wagner, L., **Mechanical surface treatments on titanium, aluminium and magnesium alloys**. Materials Science and Engineering A, 263 (1999) 210-216.
13. Multigner, M., Frutos, E., González-Carrasco, J. L., Jiménez, J. A., Marín, P., Ibáñez, J., **Influence of the sandblasting on the subsurface microstructure of 316LVM stainless steel: Implications on the magnetic and mechanical properties**. Materials Science and Engineering: C, 29 (2009) 1357-1360.
14. Multigner, M., Ferreira-Barragáns, S., Frutos, E., Jaafar, M., Ibáñez, J., Marín, P., Pérez-Prado, M. T., González-Doncel, G., Asenjo, A., González-Carrasco, J. L., **Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties**. Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1830-1837.
15. Baleani, M., Viceconti, M., Toni, A., **The effect of sandblasting treatment on endurance properties of titanium alloy hip prostheses**. Artif. Organs, 24 (2000) 296-299.

16. Soyama, H., Lusaka, T., Saka, M., **Peening by the use of cavitation impacts for the improvement of fatigue strength.** Mater. Sci. Lett, 20 (2001) 1263-1265.
17. Multigner, M., Frutos, E., Mera, C. L., Chao, J., González-Carrasco, J. L., **Interrogations on the sub-surface strain hardening of grit blasted Ti-6Al-4V alloy.** Surface and Coatings Technology, 203 (2009) 2036-2040.
18. Gil, F.J., Planell, J.A., Padrós, A., Aparicio, C., **The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behavior of titanium for dental implant applications.** Dent.Mater, 23 (2007) 486-491.
19. Galván, J.C., Saldaña, L., Multigner, M., Calzado-Martín, A., Larrea, M., Serra, C., Vilaboa, N., González-Carrasco, J. L., **Grit blasting of medical stainless steel: Implications on its corrosion behavior, ion release and biocompatibility.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23 (2012) 657-666.
20. Rajesh, N., Veeraraghavan, S., Babu, N.R., **A novel approach for modelling of water jet peening.** International Journal of Machine Tools & Manufacture, 44 (2004) 855-863.
21. Tönshoff, H.K., Kroos, F., Marzenell, C., **High-Pressure Water Peening-a New Mechanical Surface-Strengthening Process.** CIRP Annals - Manufacturing Technology, 46 (1997) 113-116.
22. Evans, A.D., Bruno, G., King, A., Withers, P.J., Pirling, T. , **Laser Shock Peening for aerospace Ti-6Al-4V alloy: a residual stress study.** ILL and University of Manchester. www.ILL.eu, (2003)
23. Ochi, Y., Matsumura, T., Ikarashi, T., Masaki K., Kakiuchi, T., Sano, Y., Adachi, T., **Effects of laser peening treatment without protective coating on axial fatigue property of aluminum alloy.** Procedia Engineering, 2 (2010) 491-498.
24. Masaki, K., Ochi, Y., Matsumura, T., Ikarashi, T., Sano, Y. , **Effects of laser peening treatment on high cycle fatigue and crack propagation behaviors in austenitic stainless steel.** Journal of Power and Energy Systems, 4 (2010) 94-104.
25. Kalainathan, S., Sathyajith, S., Swaroop, S., **Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel.** Optics and Lasers in Engineering, 50 (2012) 1740-1745.
26. Peyre, P., Carboni, C., Forget, P., Beranger, G., Lemaitre, C., Stuart, D., **Influence of thermal and mechanical surface modifications induced by laser shock processing on the initiation of corrosion pits in 316L stainless steel.** Journal of Materials Science, 42 (2007) 6866-6877.
27. Montross, C.S., Wei, T. Ye, L., Clark, G., Mai, Yiu-W., **Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review.** International Journal of Fatigue, 24 (2002) 1021-1036.
28. Otsubo, F., Kishitake, K., Akiyama, T., Terasaki, T., **Characterization of blasted austenitic stainless steel and its corrosion resistance.** Journal of Thermal Spray Technology, 12 (2003) 555-559.
29. Goodwin, J.E., Sage, W., Tilly, G.P., **Study of Erosion by Solid Particles.** Proc. Inst. Mech. Engrs., 184 (1969-70) 279-292.

30. Aparicio, C.G., F. J. Planell, J. A. Engel, E., **Human-osteoblast proliferation and differentiation on grit-blasted and bioactive titanium for dental applications.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 13 (2002) 1105-1111.
31. Placko, H.E., Mishra, S., Weimer, J. J., Lucas, L. C., **Surface Characterization of Titanium-Based Implant Materials.** The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 15 (2000) 355–363.
32. Poorna Chander, K., Vashista, M., Sabiruddin, K., Paul, S., Bandyopadhyay, P. P., **Effects of grit blasting on surface properties of steel substrates.** Materials & Design, 30 (2009) 2895-2902.
33. Anselme, K., **Osteoblast adhesion on biomaterials.** Biomaterials, 21 (2000) 667-681.
34. Puleo, D.A., Thomas, M.V., **Implant surfaces.** Dent Clin North Am, 50 (2006) 323-38, v.
35. Kim, Y.W., **Surface Modification of Ti Dental Implants by Grit-Blasting and Micro-Arc Oxidation.** Materials and Manufacturing Processes, 25 (2010) 307-310.
36. Wennerberg, A., Albrektsson, T., Johansson, C., Andersson, B., **Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography.** Biomaterials, 17 (1996) 15-22.
37. Goldberg, V.M., Stevenson, S., Feighan, J., Davy. D., **Biology of grit-blasted titanium alloy implants.** Clin Orthop Relat Res., 319 (1995) 122-129.
38. Aparicio, C., Gil, F.J., Thams, U., Muñoz, F., Padrós A., Planell, J.A., **Osseointegration of grit-blasted and bioactive titanium implants: Histomorphometry in minipigs. .** Key Eng Mater., (2004) 254-256: 737-740.
39. Buser, D., **Titanium for dental applications (II): Implant with roughened surfaces.** In: Brunette, D.M, Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P., editors. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Berlin: Springer-Verlag, (2001) 875–885.
40. Cattoni, D., Ferrari, D., Lebedev, L., Pazos, L., Svoboda, H., **Effect of blasting on the fatigue life of Ti-6Al-7Nb and stainless steel AISI 316 LVM.** Procedia Materials Science, 1 (2012) 461-468.
41. Aparicio, C., Gil, F. J., Fonseca, C., Barbosa, M., Planell, J. A., **Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications.** Biomaterials, 24 (2003) 263-273.
42. Canabarro, A., Diniz, M. G., Paciornik, S., Carvalho, L., Sampaio, E. M., Beloti, M. M., Rosa, A. L., Fischer, R. G., **High concentration of residual aluminum oxide on titanium surface inhibits extracellular matrix mineralization.** Journal of Biomedical Materials Research Part A, 87A (2008) 588-597.
43. Diaz, M., Sevilla, P., Galan, A. M., Escolar, G., Engel, E., Gil, F. J., **Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stents.** J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 87 (2008) 555-61.
44. Kofstad, P., **High Temperature Corrosion.** (1988) Elsevier Applied Science. p. 558
45. Saldaña, L., **Estudio in vitro de la biocompatibilidad de modificaciones superficiales de la aleación Ti6Al4V** in Departamento de Bioquímica. 2005, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 105.

46. Barriuso, S., Liebllich, M., Multigner, M., Etxeberria, I., Alberdi, A., González-Carrasco, J. L., **Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless waterjet peening: Characterization and viability.** *Wear*, 270 (2011) 634-639.
47. Arola, D., McCain, M.L., Kunaporn, S., Ramulu, M., **Waterjet and abrasive waterjet surface treatment of titanium: a comparison of surface texture and residual stress.** *Wear*, 249 (2001) 943-950.
48. Griffiths, B.J., Gawne, D. T., Dong, G., **The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying.** *Wear*, 194 (1996) 95-102.
49. Bellman Jr, R., Levy, A., **Erosion mechanism in ductile metals.** *Wear*, 70 (1981) 1-27.
50. Momber, A.W., Wong, Y. C., Ij, R., Budidharma, E., **Hydrodynamic profiling and grit blasting of low-carbon steel surfaces.** *Tribology International*, 35 (2002) 271-281.
51. György, E., Pérez del Pino, A., Serra, P., Morenza, J. L., **Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd:YAG laser irradiation.** *Applied Physics A*, 78 (2004) 765-770.
52. Pérez del Pino, A., Fernández-Pradas, J. M., Serra, P., Morenza, J. L., **Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing.** *Surface and Coatings Technology*, 187 (2004) 106-112.
53. Shupyk, I., Lavis, L., Jouvard, J. M., Marco de Lucas, M. C., Bourgeois, S., Herbst, F., Piquemal, J. Y., Bozon-Verduraz, F., Pilloz, M., **Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam.** *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5574-5578.
54. Lavis, L., Grevey, D., Langlade, C., Vannes, B., **The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates.** *Applied Surface Science*, 186 (2002) 150-155.
55. Lavis, L., Jouvard, J. M., Imhoff, L., Heintz, O., Korntheuer, J., Langlade, C., Bourgeois, S., Marco de Lucas, M. C., **Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates.** *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8226-8230.
56. Shih, C.-C., Shih, Chun-Ming, Su, Yea-Yang, Su, Lin Hui Julie, Chang, Mau-Song, Lin, Shing-Jong, **Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications.** *Corrosion Science*, 46 (2004) 427-441.
57. Fan Xingping, F.B., Di Yuli, Lu Xiong ,Duan Ke, Wang Jianxin, Weng Jie, **Preparation of bioactive TiO film on porous titanium by micro-arc oxidation.** *Applied Surface Science*, 258 (2012) 7584-7588.
58. Gaggli, A., Schultes, G., Müller, W. D., Kärcher, H., **Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces—a comparative study.** *Biomaterials*, 21 (2000) 1067-1073.
59. Hench, L.L., West, J.K., **Biological applications of bioactive glasses.** *Life. Chem. Rep*, 13 (1996) 187-241.
60. Gil Sevillano, J., van Houtte, P., Aernoudt, E., **Large strain work hardening and textures.** *Progress in Materials Science*, 25 (1980) 69-134.
61. Azhari, A., Schindler, C., Kerscher, E., Grad, P., **Improving surface hardness of austenitic stainless steel using waterjet peening process.** *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 63 (2012) 1035-1046.

-
62. Garruto, R.M., Brown, P., **Tau protein, aluminium, and Alzheimer's disease.** The Lancet, 343 (1994) 989.
 63. Sun, Z.L., Wataha, J. C., Hanks, C. T., **Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation.** Journal of Biomedical Materials Research, 34 (1997) 29-37.
 64. Reclaru, L., Lüthy, H., Ziegenhagen, R., Eschler, P. Y., Blatter, A., **Anisotropy of nickel release and corrosion in austenitic stainless steels.** Acta Biomaterialia, 4 (2008) 680-685.
 65. Ozgowicz, W., Kalinowska-Ozgowicz, E., Kurc, A., **Influence of plastic deformation on structure and mechanical properties of stainless steel type X5CrNi18-10.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 32 (2008) 37-40.
 66. Barriuso, S., **Procesado con agua a alta presión: Un nuevo método para solventar los efectos perjudiciales inducidos por el granallado con partículas cerámicas en el acero inoxidable quirúrgico,** in Departamento de Materiales. 2011, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 50.
 67. Stewart, J., Wells, D. B., Scott, P. M., Bransden, A. S., **The Prevention of IGSCC in Sensitized Stainless Steel by Laser Surface Melting.** Corrosion, 46 (1990) 618-620.
 68. Dayal, R.K., **Laser surface modification for improving localised corrosion resistance of austenitic stainless steels.** Surface engineering, 13 (1997) 299-302.
 69. Rozmus, M., Kusinski, J., Blicharski, M., Marczak, J. , **Laser shock peening of a Ti6Al4V titanium alloy.** Archives of metallurgy and materials, 54 (2009) 665-670.
 70. Rozmus-Górnikowska, M., **Surface modifications of a Ti6Al4V alloy by a laser shock processing.** Acta Physica Polonica A, 117 (2010) 808-811.

ANEXO

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Las publicaciones científicas relacionadas con el trabajo de tesis doctoral son las siguientes:

2014

1- S. Barriuso, J. Chao, J.A. Jiménez, S. García, J.L. González-Carrasco, 'Fatigue behavior of Ti6Al4V and 316 LVM blasted with ceramic particles of interest for medical devices'. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 30 (2014) 30-40.

2013

2- H. Carreón, S. Barriuso, M. Lieblich, J.L. González-Carrasco, J.A. Jimenez, F.G. Caballero. 'Significance of the contacting and no contacting thermoelectric power measurements applied to grit blasted medical Ti6Al4V'. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1417-1422.

2012

3- H. Carreón, S. Barriuso, G. Barrera, J. L. González, F. G. Caballero. 'Assessment of blasting induced effects on medical 316 LVM stainless steel by contacting and non-contacting thermoelectric power techniques'. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2941-2946.

2011

4- S. Barriuso, M. Lieblich, M. Multigner, I. Etxeberria, A. Alberdi, J.L. González-Carrasco. 'Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless waterjet peening: characterization and viability'. *Wear* 270 (2011) 634-639.

Las comunicaciones a congresos y “workshops” relacionadas con el trabajos de tesis doctoral han sido:

2013

1- S. Barriuso. 'Assessment of laser peening induced effects on Ti6Al4V by non-destructive measurements'. *Workshop on Current Challenges on Metals Science at CENIM. CENIM-CSIC. Madrid, Spain. September 2013*

2- S. Barriuso, M.A. Pacha-Olivenza, M.C. Fernández-Calderón, L. Crespo, A. Asensio, M. Larrea, M.A. Montealegre, V. Vadillo-Rodríguez, M.L.González-Martín, C. Pérez Giraldo, N. Vilaboa, J.L. González-Carrasco. 'Surface modification of Ti6Al4V by laser peening: Implications on the in vitro ion release, bacterial adhesion and biocompatibility'. *25th European Conference on Biomaterials and 10th Young Scientific Forum. Madrid, Spain. September 2013.*

3- S. Barriuso, M. Lieblich, A. Alberdi, A. Suarez, J. Chao, M.T. Larrea, L. Ruiz de Lara, M. Díaz, J.L. Ocaña, J.L. González-Carrasco. *'Roughening of metallic biomaterials by abrasiveless water jet peening: effects on fatigue strength and ion release'*. **25th European Conference on Biomaterials and 10th Young Scientific Forum. Madrid, Spain. September 2013.**

4- S. Barriuso, H. Carreón, J. A. Porro, J. L. González-Carrasco, J. L. Ocaña *'Assessment of laser peening induced effects on Ti6Al4V by destructive and non-destructive techniques'*. **4th International Conference on Laser Peening and Related Phenomena. Madrid, Spain. May 2013.**

2012

5- S. Barriuso, J. Chao, J.L. González-Carrasco, M. Lieblich, S. García. *'Efecto de los tratamientos térmicos de oxidación en el comportamiento a fatiga de biomateriales metálicos granallados'*. **National Congress of Mechanical Properties of Solids. Alcoy, Spain. September 2012.**

6- S. Barriuso, A. Asensio, M. A. Montealegre, H. Carreón, J.A. Jiménez, J.L. González-Carrasco. *'Modificación superficial de biomateriales metálicos convencionales mediante laser peening'*. **XII National Congress of Materials. Alicante, Spain. May 2012.**

7- J.L. González-Carrasco, **S. Barriuso**, J. Chao, J.A. Jiménez, M. Lieblich, S. García. *'Modificación superficial de biomateriales metálicos convencionales mediante granallado con partículas cerámicas: efecto en el comportamiento a fatiga rotativa'*. **XII National Congress of Materials. Alicante, Spain. May 2012.**

2011

8- S. Barriuso, M.A. Montealegre, H. Carreón, A. Asensio, M. Multigner, M. Lieblich, J.L. González-Carrasco. *'Potencial del láser peening sin recubrimiento protector en biomateriales metálicos'*. **VIII Conference on Laser Materials Processing Technologies. AIMEN, Porriño, Pontevedra, Spain. November 2011.**

2010

9- M. Lieblich, **S. Barriuso**, M. Multigner, I. Etxeberria, E. Frutos, A. Alberdi, A. Rivero, J.L. González-Carrasco. *'Viabilidad del chorro de agua a alta presión como método alternativo para incrementar la rugosidad de materiales metálicos con aplicaciones biomédicas'*. **National Congress of Materials and BioCoat Workshop. Zaragoza, Spain. Jun 2010.**